

Modellgesteuerte Regelung der Regenerationseinleitung in einem Abgassystem mit NO_x -Speicherkatalysator

Dissertation

zur Erlangung des Grades einer Doktorin
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Nicole Werquet
aus Krefeld

genehmigt von der Fakultät für Energie- und
Wirtschaftswissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
03. März 2008

Vorsitzende der Promotionskommission
Prof. Dr. rer. pol. H. Y. Schenk-Mathes

Hauptberichterstatter
Prof. Dr.-Ing. O. Carlowitz

Berichterstatter
Prof. Dr.-Ing. G. Borchardt

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit in der Pkw Motorenentwicklung der DaimlerChrysler AG und wurde vom Institut für Umweltwissenschaften an der TU Clausthal betreut.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Otto Carlowitz danke ich für die wissenschaftliche Betreuung und Unterstützung dieser Arbeit. Mein Dank gilt ebenso Herrn Prof. Dr-Ing. Günter Borchardt für die Übernahme der weiteren Berichterstattung.

Ich danke den Herren Dipl.-Ing. Michael Busch und Dr.-Ing. Thomas Ried aus der Abteilung Abgasnachbehandlung, die mir die Durchführung meiner Arbeit in einem praxisnahem Umfeld ermöglichten und mir den benötigten Freiraum bereitwillig zustanden.

Unter den vielen Kollegen der unterschiedlichen Fachbereiche innerhalb der Pkw-Entwicklung gilt mein besonderer Dank Frau Dr. Deborah Mowll und Herrn Dr.-Ing. Clemens Brinkmeier für die zahlreichen Anregungen, die wertvollen Diskussionen und das entgegengebrachte Interesse an meiner Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung und Zielsetzung	5
3	Abgasentstehung und Gesetzgebung	7
3.1	Limitierte Abgaskomponenten am Otto-DE-Motor	7
3.2	Abgasgesetzgebung	10
4	Stand der Technik	13
4.1	Abgasnachbehandlung direkteinspritzender Ottomotoren	13
4.2	NO _x -Speicherkatalysator	14
4.2.1	Speicherphase	15
4.2.2	Regenerationsphase	16
4.2.3	Einflussparameter	18
4.2.3.1	Temperatur	18
4.2.3.2	NO _x -Konzentration	20
4.2.3.3	Raumgeschwindigkeit	21
4.2.4	Schwefelproblematik	22
4.2.5	Thermische Alterung	25

5	Steuer- und Regelstrategien	29
5.1	Steuerung und Regelung von NO _x -Speicherkatalysatoren	29
5.2	Regelung der Regenerationsphase	30
5.3	Steuerung und Regelung der Speicherphase	32
5.3.1	NO _x -Sensor basierte Regelung	33
5.3.2	Modellbasierte Steuerung	34
6	Experimentelle Untersuchungen	39
6.1	Messungen am Motorprüfstand	39
6.1.1	Versuchsträger - Motor und Abgassystem	39
6.1.2	Messtechnik	42
6.1.3	Versuchsdurchführung	42
6.1.3.1	Alterungszyklus	43
6.1.3.2	Sauerstoffspeicherzyklus	43
6.1.3.3	NO _x -Speicher-Durchbruchkurve	44
6.1.3.4	NO _x -Speicherzyklus, geregelt	46
6.2	Messungen am Synthesegasprüfstand	46
6.2.1	Versuchsträger - Katalysator	46
6.2.2	Synthesegasprüfstand	47
6.2.3	Versuchsdurchführung	47

7	Mathematische Modellierung	49
7.1	Anforderungen an Modell	49
7.2	Phänomenologisches Modell	50
7.2.1	Bilanzgleichungen	51
7.2.2	Transportgrößen	53
7.2.3	Reaktionen	54
7.2.4	Modellierung der Speicherphase	55
7.2.4.1	Simulationsergebnisse frischer Katalysator	57
7.2.4.2	Simulationsergebnisse gealterter Katalysator	61
7.2.5	Modellierung der Regenerationsphase	64
7.2.5.1	Simulationsergebnisse frischer Katalysator	64
7.2.5.2	Simulationsergebnisse gealterter Katalysator	66
7.2.6	Simulationsergebnisse NO _x -Speicherzyklus	66
7.2.7	Sensorgestützte Modelladaption	69
7.2.8	Anwendung des Modells in der Motorsteuerung	73
7.3	Statistisches Modell	74
7.3.1	Statistische Versuchsplanung	74
7.3.1.1	Regression	77
7.3.1.2	Statistische Analyse	78
7.3.2	Modellstruktur	81
7.3.2.1	Modellstufe 1	82
7.3.2.2	Modellstufe 2	83
7.3.3	Modelle	83
7.3.3.1	Modell: NO _x -Konzentration in Abhängigkeit der Zeit	84

7.3.3.2	Modell: NO _x -Massenstrom in Abhängigkeit der gespeicherten NO _x -Masse	88
7.3.4	Ergebnisse der Globalmodelle	89
7.3.4.1	Modell: NO _x -Konzentration in Abhängigkeit der Zeit	92
7.3.4.2	Modell: NO _x -Massenstrom in Abhängigkeit der gespeicherten NO _x -Masse	92
7.3.5	Diskussion der Ergebnisse	95
8	Zusammenfassung und Ausblick	97

Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bedeutung
a_v	m^2/m^3	spez. geometrische Oberfläche
b	-	Regressionskoeffizient
c	mol/m^3	Konzentration
D_j	m^2/s	Diffusionskoeffizient
d_h	m	Hydraulischer Durchmesser
E	J/mol	Aktivierungsenergie
G_z	$\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$	Querschnittsbelastung
Hz	$1/\text{s}$	Hertz
k_i	$\text{kmol}/(\text{m}^2 \text{ s})$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$k_{0,i}$	$\text{kmol}/(\text{m}^2 \text{ s})$	Stoßfaktor
M	kg/kmol	Molmasse
m	kg	Masse
\dot{m}	kg/h	Massenstrom
n	-	Anzahl Messungen
NSC	kg/m^3	NO_x -Speicherkapazität
p	N/m^2	Druck
Pr	-	Prandtl Zahl
R	$\text{J}/(\text{mol K})$	Allgemeine Gaskonstante
R_i	-	Residuum
R_j	$\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$	Reaktionsgeschwindigkeit
Re	-	Reynolds Zahl
Sh	-	Sherwood Zahl

SV	1/h	Raumgeschwindigkeit (Space Velocity)
T	°C	Temperatur
t	s	Zeit
V	m ³	Volumen
\dot{V}	m ³ /h	Volumenstrom
w _j	kg/kg	Massenanteil
X _{nsc}	-	Beladungsgrad NO _x -Speicher
x	m	Ortskoordinate (Kanal)
y	-	Messwert
\hat{y}	-	Modellwert
\bar{y}	-	arithmetischer Mittelwert
z	m	Ortskoordinate

Griechische Symbole

Zeichen	Einheit	Bedeutung
α	-	Reaktionsordnung
β	m/s	Stoffübergangskoeffizient
β	-	Reaktionsordnung
β	-	wahrer Regressionskoeffizient
ϵ	-	Leerraumanteil
ϵ	-	Varianz
λ	-	Luftverhältnis
ν_j	-	Diffusionsvolumen
ν	-	Stöchiometrischer Koeffizient
ρ	kg/m ³	Dichte

Indizes

Abg	Abgas	j	Komponente
aus	Katalysatoraustritt	nsc	NO _x -Speicherkatalysator
ein	Katalysatoreintritt	s	Feststoff
g	Gas	sub	Substrat

i	Laufzahl	wc	Washcoat
---	----------	----	----------

Abkürzungen

ACEA	Association des Constructeurs Européen d'Automobiles
AD	Analoge Daten
AGR	Abgasrückführung
ANOVA	Analysis of Variance
CAN	Controller Area Network
CLD	Chemolumineszenz Detektor
ECU	Electronic Control Unit
DE	Direkteinspritzung
DoE	Design of Experiments
FID	Flammen Ionisations Detektor
HC	Kohlenwasserstoffe
LSF	Lambdasprungssonde
LSU	Lambdabreitbandsonde
MAF	Mass Air Flow
NDIR	Nicht Dispersive Infrarot Spektroskopie
NEFZ	Neuer Europäischer Fahrzyklus
NO _x	Stickoxide
NSC	NO _x Storage Catalyst
OBD	On Bord Diagnose
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Chemische Symbole

Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid	HCN	Blausäure
Ba(CO ₃)	Bariumcarbonat	H ₂ O	Wasser
Ba(NO ₃) ₂	Bariumnitrat	N ₂	Stickstoff
C ₃ H ₆	Propen	N ₂ O	Lachgas
Ce	Cer	NO	Stickstoffmonoxid
CO	Kohlenmonoxid	NO ₂	Stickstoffdioxid
CO ₂	Kohlendioxid	O ₂	Sauerstoff

Formelzeichen und Abkürzungen

COS	Kohlenoxidsulfid	Pt	Platin
H ₂	Wasserstoff	SO ₂	Schwefeldioxid
H ₂ S	Schwefelwasserstoff	SO ₃	Schwefeltrioxid

Kapitel 1

Einleitung

Der Wunsch des Einzelnen nach individueller Mobilität führt seit den siebziger Jahren des 20. Jahrhunderts weltweit zu einer stetig steigenden Anzahl von Pkw. Alleine die Einwohner der EU legen geschätzte 2 Millionen Kilometer pro Jahr in ihrem eigenen Pkw zurück, was einer Strecke von etwa 6 Kilometer pro Person und Tag entspricht [1]. Betrachtet man den derzeitigen starken wirtschaftlichen Aufschwung in Ländern wie China und Indien, kann von einem weiteren kräftigen Anstieg des weltweiten Pkw-Bestands ausgegangen werden.

Die steigende Anzahl an Pkw führt nicht nur zu einer erwarteten Zunahme des allgemeinen Verkehrsaufkommens zwischen 20 und 30% in den nächsten 10 bis 20 Jahren [1], sondern trägt auch zu einem deutlichen Mehrverbrauch an fossilen Energieträgern, z.B. Öl, bei. Da diese nicht zuletzt durch den stark erhöhten Verbrauch der aufstrebenden asiatischen Industrienationen zunehmend teurer werden und verknappen, wird der Ruf nach spritsparenden Fahrzeugen lauter. Doch auch unter dem Gesichtspunkt des 1997 beschlossenen und von 177 Staaten unterzeichneten Kyoto-Protokolls zur Absenkung der klimagefährdenden Treibhausgase gewinnt die Entwicklung sparsamer und umweltfreundlicher Motoren verstärkt an Bedeutung. Das im Mittelpunkt der Treibhausgas-Debatte stehende Kohlendioxid (CO_2) entsteht bei jeder ottomotorischen Verbrennung und kann letztlich nur über die Senkung des Kraftstoffverbrauchs reduziert werden.

Vor diesem Hintergrund wurde die Entwicklung der kraftstoffsparenden Direkteinspritzung im Ottomotor in den letzten Jahren stark voran getrieben. Durch den geschichteten Betrieb in überstöchiometrischer Atmosphäre mit reduzierten Ladungswechselverlusten bei ungedrosseltem Betrieb und verringerten Wärmeverlusten an

den Wänden des Brennraums [2] ergeben sich Verbrauchsvorteile zwischen 8 und 14% [3][4][5][6] gegenüber einem Ottomotor mit stöchiometrischem Brennverfahren. Der Nachteil der Benzindirekteinspritzung liegt jedoch in der mit konventionellen Verfahren nicht umsetzbaren Emission von umwelt- und gesundheitsgefährdenden Stickoxiden (NO_x) im so genannten „mageren“ Betrieb mit Luftüberschuss. Im Hinblick auf immer strengere weltweite Abgasgesetzgebungen stellt die Abgasnachbehandlung dieser Motoren eine Herausforderung dar. Das Abgasnachbehandlungssystem eines stöchiometrisch betriebenen Ottomotors mit Dreiwegekatalysator kann NO_x in überstöchiometrischer Atmosphäre nicht umwandeln, so dass alternative Verfahren in Form neuer Katalysatoren zum Einsatz kommen.

Im Bereich der Abgasnachbehandlung benzindirekteinspritzender Pkws hat sich der Einsatz eines NO_x -Speicherkatalysators markenübergreifend durchgesetzt. Dieser wird im Abgasstrang dem Dreiwegekatalysator nachgeschaltet, um die in den Magerbetriebsphasen entstehenden Stickoxide zu speichern. Sein Aufbau entspricht in weiten Teilen dem des bekannten Dreiwegekatalysators, enthält jedoch eine zusätzliche Speicherkomponente in Form eines Erdalkalimetalls (z.B. Barium). Da der Katalysator nur eine begrenzte Speicherkapazität hat, muss er in regelmäßigen Abständen regeneriert werden. Hierzu wird der Motor, im so genannten „fetten“ Betrieb, kurzzeitig unterstöchiometrisch betrieben, so dass die dabei entstehenden Gase der unvollständigen Verbrennung (z.B. CO, HC) im NO_x -Speicherkatalysator zur Umsetzung der freiwerdenden Stickoxide zu neutralen Stickstoff zur Verfügung stehen.

Um die derzeitigen und zukünftigen Abgasgrenzwerte der Gesetzgeber in der EU und in den USA einhalten zu können, verfügt das Abgasnachbehandlungssystem mit diskontinuierlich arbeitendem NO_x -Speicherkatalysator über eine aufwändige Steuerung und Regelung in Kombination mit diversen Abgas- und Temperatursensoren. So muss vor allem das Durchbrechen der Stickoxide bei hohem Befüllungsgrad des Speicher-katalysators durch eine gezielte und rechtzeitig eingeleitete Regeneration vermieden werden. Da jede Regenerationsphase mit einem erhöhten Verbrauch an Kraftstoff einhergeht, bedingt das System eine optimierte Regelung der periodischen Mager-/Fettbetriebsphasen, um unnötige oder zu früh eingeleitete Betriebsartenwechsel zu vermeiden und die Vorteile der Benzin-Direkteinspritzung aufrecht zu erhalten.

Als Regel- bzw. Steuergröße dient im Allgemeinen die hinter dem NO_x -Speicher-katalysator emittierte NO_x -Konzentration. Wird ein zuvor definierter Grenzwert

überschritten, wird die Regeneration eingeleitet. Diese kann entweder über einen Sensor direkt gemessen oder über Modelle errechnet werden. Da der Einsatz des Sensors zusätzliche hohe Kosten verursacht, wird derzeit bei allen Herstellern intensiv an einer modellgesteuerten Variante der Regenerationseinleitung gearbeitet. Dabei muss ein in die Motorsteuerung integrierbares Modell sowohl die NO_x -Konzentration hinreichend genau abbilden als auch eine rechenextensive Struktur mit geringem Speicherplatzbedarf aufweisen.

Kapitel 2

Aufgabenstellung und Zielsetzung

Es existieren bereits eine Vielzahl unterschiedlicher Ansätze zur Steuerung der Regenerationseinleitung eines NO_x -Speicherkatalysators, die durch den Einsatz eines Modells auf die Regelung durch einen NO_x -Sensor verzichten. Die überwiegende Zahl dieser Steuerungsmodelle wurde jedoch bisher lediglich unter Laborbedingungen entwickelt und getestet oder sind rein theoretischer Natur. Nicht zuletzt wegen des Fehlens einer zuverlässigen modellbasierten Steuerung wird die Regenerationseinleitung aller derzeit auf dem Markt befindlichen benzindirekteinspritzenden Fahrzeuge mit geschichtetem Magerbetrieb und NO_x -Speicherkatalysator mit Hilfe eines NO_x -Sensors geregelt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines praxistauglichen Modells des NO_x -Speicherkatalysators zur Beschreibung der als Steuerungsgröße verwendeten NO_x -Konzentration am Katalysatoraustritt. Das Modell sollte dabei die Steuerungsgröße hinreichend genau abbilden, so dass eine bedarfsgerechte Regeneration zum optimalen Zeitpunkt erfolgen kann. Im Konflikt zu einer präzisen Beschreibung steht die Anforderung der Integrierbarkeit in die zur Zeit auf dem Markt befindlichen Motorsteuerungssysteme. Das Modell muss hierzu eine möglichst einfache Struktur aufweisen, die eine rechenextensive Bearbeitung zur Echtzeitsimulation zulässt und wenig Speicherplatz verbraucht.

Im Vorfeld der Modellentwicklung gilt es zunächst, die grundlegenden Prozesse und Arbeitsweise des NO_x -Speicherkatalysators darzustellen. Im Mittelpunkt stehen hierbei vor allem die auf den Prozess der Einspeicherung und Regeneration wirkenden Einflussparameter. Diese sollten vor der Erstellung eines Modells bekannt

und in der Modellentwicklung entsprechend berücksichtigt werden. Die wichtigsten Parameter werden diskutiert und ihr Einfluss durch Messungen an Speicherkatalysatorproben mit Synthesegas belegt.

Existierende Steuerungs- und Regelungsstrategien sollen vorgestellt und die verschiedenen Ansätze der modellbasierten Steuerung mit den jeweiligen Vor- und Nachteilen diskutiert werden. Auf dieser Basis werden unterschiedliche Modellansätze, die sich für einen Einsatz in der Motorsteuerung eignen, aufgegriffen und im weiteren zu praxisnahen Modellen entwickelt.

Den ausgewählten Modellansätzen entsprechende Messungen sollen an einem Abgassystem mit NO_x -Speicherkatalysator am Motorprüfstand durchgeführt werden. Dabei sind die Messungen, angepasst auf den Modellansatz, nach statistischen Methoden der Versuchsplanung zu planen und durchzuführen. Die so erhaltenen Messergebnisse sollen sowohl der Modellentwicklung wie auch der späteren Überprüfung der Modellgenauigkeit dienen.

Die entwickelten Modelle sollen abschließend hinsichtlich ihrer Modellgenauigkeit und ihrer Praxistauglichkeit bewertet werden. Im Vordergrund steht dabei die Qualität der Simulation der NO_x -Konzentration am Katalysatoraustritt im direkten Vergleich zu den Ergebnissen der Messungen des NO_x -Sensor-geregelten Abgassystems am Motorprüfstand. Desweiteren ist die Echtzeitfähigkeit des Modells und dessen Integrierbarkeit in die Motorsteuerung abzuschätzen.

Kapitel 3

Abgasentstehung und Gesetzgebung

3.1 Limitierte Abgaskomponenten am Otto-DE-Motor

Die vom Gesetzgeber limitierten Abgaskomponenten machen durchschnittlich lediglich ein Prozent der Emissionen eines Ottomotor-PKW aus [7][8]. Ihr Gefährdungspotential auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt ist jedoch im Vergleich zu den als unkritisch einzustufenden Emissionen Stickstoff (N_2), Wasser (H_2O) und Sauerstoff (O_2) hoch. Der Ausstoß von CO_2 ist derzeit noch nicht limitiert. Die Entstehung und die Eigenschaften der limitierten Schadstoffe werden im folgenden beschrieben, wobei auf die Entstehung der Stickoxide aufgrund ihrer hohen Bedeutung für die Abgasnachbehandlung am Benzin-Direkteinspritzer (DE) mit Magerkonzept ausführlicher eingegangen wird.

Kohlenmonoxid (CO)

Als Folge einer unvollständigen Verbrennung, d.h. beim Auftreten eines Sauerstoffmangels während der Verbrennung, entsteht Kohlenmonoxid. Beim Otto-DE-Motor entsteht CO überwiegend in den Regenerationsphasen, in denen die Verbrennung unterstöchiometrisch abläuft. Die Bildung wird aber auch im λ -1-Betrieb (stöchiometrische Verbrennung) durch Inhomogenitäten im Verbrennungsgemisch begünstigt.

CO behindert den Sauerstofftransport des Blutes und kann ab Konzentrationen von 50 mg/m^3 zu Herz-Kreislaufbeschwerden, bei längerer Exposition höherer Konzentrationen $>200 \text{ mg/m}^3$ zum Tod führen. Jedoch sind die durchschnittlichen CO-Konzentrationen auch an stark befahrenen Straßen im innerstädtischen Bereich heute niedriger als 5 mg/m^3 [9] und somit nicht unmittelbar gesundheitsgefährdend.

Kohlenwasserstoffe (HC)

Die Summe der gasförmigen organischen Verbindungen wird als HC zusammengefasst. Typische Kfz-spezifische Kohlenwasserstoffe sind z.B. polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Aromaten und Aldehyde. HC-Emissionen entstehen zum einen bei der Regeneration und bei λ -Schwankungen als Folge der unvollständigen Verbrennung und können zum anderen aus unverbranntem Kraftstoffbestandteilen, z.B. durch „Quench“-Effekte (Erlöschen der Flamme in der Nähe der gekühlten Zylinderwand) oder schlechter Gemischbildung im Brennraum erfolgen [7][10][11].

Die entstehenden Verbindungen sind teilweise kanzerogen und fördern die Bildung von Photooxidantien, die in Verbindung mit intensiver Sonneneinstrahlung den Sekundärschadstoff Ozon bilden können („Sommersmog“).

Stickoxide (NO_x)

Unter dem Begriff Stickoxide werden im weiteren das bei der motorischen Verbrennung überwiegend entstehende Stickstoffmonoxid (NO) und das in geringeren Mengen gebildete Stickstoffdioxid (NO_2) zusammengefasst. Die NO_x -Emissionen sind im geschichteten direkteinspritzenden Ottomotor aufgrund der örtlich deutlich höheren Verbrennungstemperaturen höher als im homogen arbeitenden Motor im überstöchiometrischen Betrieb [11].

Von den aus der allgemeinen Verbrennungstechnik bekannten NO-Bildungsprozessen sind bei der motorischen Verbrennung zwei Mechanismen entscheidend:

- Zeldovich-Mechanismus (Thermisches NO)

So genanntes thermisches NO bildet sich bei hohen Temperaturen aus Luftstickstoff und -sauerstoff über eine Reihe von Elementarreaktionen nach dem erweiterten Zeldovich-Mechanismus [12]:



Aufgrund der hohen Aktivierungsenergie, die zum Aufbrechen der starken Dreifachbindung des elementaren Stickstoffs erforderlich ist, läuft die erste Reaktion (3.1) erst bei hohen Temperaturen ($>2300\text{K}$) ausreichend schnell ab. Dabei bewirkt eine Verdopplung der Temperatur eine Steigerung der NO-Bildung um den Faktor 10^3 [13]. Mit zunehmender Temperatur steigt zudem auch die Konzentration der Sauerstoffradikale an, deren Anwesenheit die NO-Bildung rapide beschleunigen [14]. Die NO-Bildung ist also neben der Temperatur auch stark von der Konzentration atomaren Sauerstoffs im verbrannten Gemisch abhängig und erreicht ihr Maximum bei Luftverhältnissen zwischen $\lambda=1,05$ und $1,2$ [7][15][16]. Wegen der wesentlich höheren Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktionen (3.2) und (3.3) wird im weiteren Verlauf der in Reaktion (3.1) gebildete atomare Stickstoff sofort weiter zu NO umgesetzt.

Im Motor wird die NO-Bildung entsprechend durch die Parameter bestimmt, deren Änderung großen Einfluss auf Temperatur und Sauerstoffkonzentration haben, z.B. Last, Drehzahl, Zündzeitpunkt, Abgasrückführrate.

- Fenimore-Mechanismus (Prompt-NO)

Das so genannte Prompt NO bildet sich schon bei niedrigeren Temperaturen ($<1000\text{ K}$) aus Luftstickstoff in der radikalreichen Hauptreaktionszone der Kohlenwasserstoffverbrennung, also in der Flammenfront. Hierbei wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die N-N Bindung des Stickstoffs über eine Reaktion mit CH-Radikalen aufgebrochen:



Das entstehende N-Radikal reagiert z.B. über die Reaktionen (3.2) und (3.3) weiter zu NO. Auch das HCN (Blausäure)-Molekül führt schließlich über eine Reihe von Reaktionen zu einem NO-Molekül (ausführlich beschrieben in [14]). Die Reaktionen laufen aufgrund der kleineren Aktivierungsenergien sehr schnell ab („Prompt“). Sie sind im Gegensatz zur thermischen NO-Bildung weniger temperaturabhängig als vielmehr über die Kohlenwasserstoffradikale abhängig von der lokalen Brennstoffkonzentration [13].

Bei der motorischen Verbrennung werden etwa 90-95% der Stickoxide über den Zeldovich-Mechanismus gebildet, die restlichen 5-10% entstammen dem Fenimore-Mechanismus [13].

NO kann sich in höheren Konzentrationen als Blutgift schädlich auf das zentrale Nervensystem auswirken [17], wird aber in der Atmosphäre verhältnismäßig schnell zu NO₂ umgewandelt. NO₂ ist ein braunrotes, stechend riechendes Gas, das zu Reizungen der Atemorgane und einer erhöhten Anfälligkeit der Bronchien gegenüber infektiösen Erkrankungen führen kann [7][18]. Schon eine Volumenkonzentration von 0,07% in der Atemluft führt nach kurzer Zeit zum Tod [16]. In Verbindung mit Kohlenwasserstoffen ist NO₂ Vorläufersubstanz für das toxikologisch relevante bodennahe Ozon. Die Reaktion von Stickoxiden mit Wasser führt weiterhin zu salpetriger und Salpetersäure und somit zum so genannten „sauren Regen“, der vor allem Bäume und Pflanzen schädigt.

3.2 Abgasgesetzgebung

Seit den Anfängen der Abgasgesetzgebung in der Europäischen Union ab 1970 haben sich die Grenzwerte für schädliche Abgaskomponenten aus Verbrennungsmotoren und Anforderungen zu deren Einhaltung während des Lebenszyklus eines Fahrzeuges massiv verschärft. Für PKW mit Ottomotor werden bisher die Abgaskomponenten Kohlenmonoxid (CO), Stickstoffoxide (NO_x) und Kohlenwasserstoffe (HC) limitiert. Abbildung 3.1 zeigen die ab Modelljahr 2000 geltende Euro 3- und die seit 2005 gültige Euro 4-Norm [19][20].

Die Grenzwerte beziehen sich auf die, während des neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ2000) gemessenen Emissionen nach Kaltstart pro gefahrenem Kilometer. Der auf zertifizierten Abgasrollenprüfständen gefahrene NEFZ simuliert in 1180 Sekunden vier Grundstadtfahrzyklen sowie abschließend einen außerstädtischen Fahrzyklus mit einer Höchstgeschwindigkeit von 120 km/h [20][21].

Mit Inkrafttreten der Euro3-Norm wurde die Abgasfelduntersuchung eingeführt. Der Hersteller muss hierbei einen Dauerhaltbarkeitsnachweis, d.h. die Einhaltung der Grenzwerte bei einer Fahrzeuglaufleistung zwischen 15.000 und 80.000 km (100.000 km ab Euro4), an mindestens drei Fahrzeugen erbringen. Zusätzlich wird vom Gesetzgeber ab Euro3 eine On-Board-Diagnose (OBD) gefordert, die dem Fahrer abgasrelevante Fehlfunktionen oder emissionskritische Ausfälle (z.B. Zündaussetzer, Sondenfehler, ...) im laufenden Betrieb des Fahrzeuges anzeigen muss [8][21][22]. Der Fahrer wird in einem solchen Fall über ein optisches Signal aufgefordert, zur

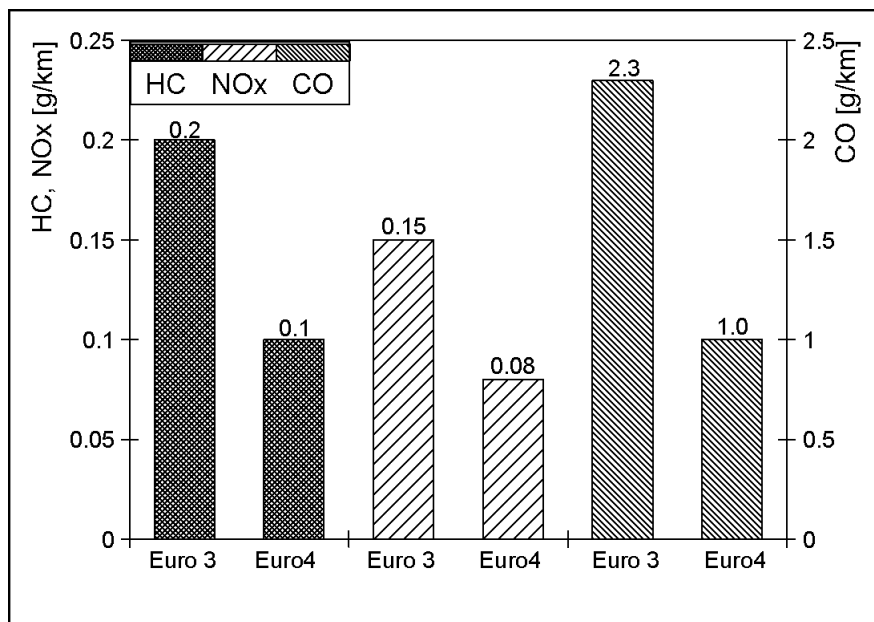


Abbildung 3.1: Abgasgrenzwerte für Otto-Pkw in Europa

Überprüfung des Fahrzeuges eine Werkstatt aufzusuchen. Die OBD-Schwellwerte für Ottomotoren zeigt Tabelle 3.1 [20].

Tabelle 3.1: OBD-Schwellwerte in der Europäischen Union

	CO [g/km]	HC [g/km]	NO _x [g/km]
Euro 3	3,20	0,40	0,60
Euro 4	1,90	0,30	0,53

Neben den durch den Gesetzgeber limitierten Schadstoffen emittiert jeder benzinbetriebene Verbrennungsmotor große Mengen des Verbrennungsproduktes Kohlendioxid (CO₂), welches als Treibhausgas in Verbindung mit einem globalen Klimawechsel gebracht wird. Eine Besteuerung von Kraftfahrzeugen abhängig von ihrem CO₂-Ausstoß wird derzeit in Deutschland diskutiert („CO₂-Steuer“). Die europäische Automobilindustrie (ACEA) hat sich in einer freiwilligen Vereinbarung zu einer Minderung des durch PKW verursachten CO₂-Ausstoßes bis zum Jahre 2008 um 25 Prozent gegenüber dem Stand des Jahres 1995 verpflichtet [8]. Konkret bedeutet dies eine CO₂-Absenkung von rund 186 g/km (1995) auf 140 g/km (2008). Eine solche Reduzierung kann jedoch bei Fahrzeugen auf Basis der Verbrennung fossiler Kraftstoffe nur durch eine Senkung des Kraftstoffverbrauchs auf durchschnittlich 5,8 l/100km, vor allem durch spritsparende Fahrweise und sparsame Motoren ermöglicht werden.

Im Hinblick auf eine Reduzierung des Schwefeldioxid(SO_2)-Ausstoßes (u.a. verantwortlich für den umweltschädlichen „sauren Regen“) wurde 1995 erstmals ein Grenzwert für den Schwefelgehalt in Kraftstoffen eingeführt und seitdem ständig verschärft. Seit dem Jahr 2005 gilt ein Grenzwert von 50 ppm sowie die Anforderung, dass europaweit Kraftstoffe mit einem Schwefelgehalt ≤ 10 ppm flächendeckend angeboten werden müssen. Ab 2009 dürfen ausschließlich Kraftstoffe ≤ 10 ppm in den Handel gebracht werden [23]. Schon seit dem Jahr 2000 bieten verschiedene Mineralölkongzerne Kraftstoffe mit entsprechender Qualität (Super Plus) zu gegenüber Kraftstoffen mit Super-Qualität deutlich erhöhten Preisen auf dem Markt an.

Kapitel 4

Stand der Technik

4.1 Abgasnachbehandlung direkteinspritzender Ottomotoren

Aufgrund des Betriebs mit einem überstöchiometrischem Luftverhältnis reicht ein konventioneller Dreiwegekatalysator im Abgassystem benzindirekteinspritzender Ottomotoren für das Einhalten der gesetzlichen Abgasgrenzwerte nicht aus. Problematisch ist hierbei in erster Linie die Stickoxidemission, die bei Luftüberschuss nicht reduziert werden kann und den Dreiwegekatalysator nahezu unbehandelt passiert. Werden keine zusätzlichen Maßnahmen ergriffen, kann die NO_x -Konzentration hinter der Abgasanlage bis zu zehnmal höher sein als bei stöchiometrischem ($\lambda=1$) Betrieb [24].

Im Bereich der Personenkraftwagen wird das Stickoxidproblem durch den Einsatz eines diskontinuierlich arbeitenden NO_x -Speicher-katalysators gelöst, der aufgrund seiner Temperaturempfindlichkeit im Abgasstrang möglichst weit hinter dem motor-nahen Dreiwegekatalysator positioniert wird. Die im überstöchiometrischen Betrieb entstehenden Stickoxide werden gespeichert und durch regelmäßige Regenerationsphasen in elementaren Stickstoff umgewandelt. Wird in stöchiometrischen Betrieb gewechselt, übernimmt der Dreiwegekatalysator bzw. die Dreiwegeeigenschaften des NO_x -Speicher-katalysators die Emissionsreduzierung nach dem gleichen Prinzip wie beim konventionellen Ottomotor.

Zur Gewährleistung eines hinsichtlich Kraftstoffersparnis und Emissionsreduzierung optimalen Betriebs des diskontinuierlichen Systems ist eine aufwendige Regelung

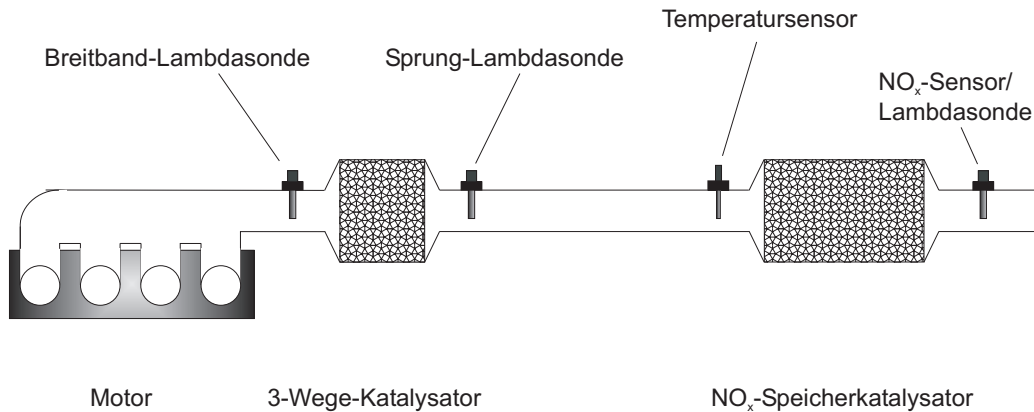


Abbildung 4.1: Abgasstrang eines direkteinspritzenden Ottomotoren

erforderlich. Neben der bekannten Lambdaregelung des Dreiwegekatalysators im stöchiometrischen Betrieb besteht die Notwendigkeit einer eigenständigen Regelung des NO_x -Speicherkatalysators. Zusätzlich zu den Lambda-Regelsonden (LSU, LSF) beinhaltet das Abgassystem eines Magerkonzept-Motors einen Temperatursensor vor sowie mindestens einen weiteren Sensor (z.B. NO_x -Sensor, Lambdasonde) hinter dem NO_x -Speicherkatalysator (Abbildung 4.1).

4.2 NO_x -Speicherkatalysator

Der Aufbau eines NO_x -Speicherkatalysators entspricht im wesentlichen dem des bekannten Dreiwegekatalysators. Der Unterschied liegt jedoch in der aktiven Schicht, die neben den Edelmetallen Platin und Rhodium, eine zusätzliche Speicherkomponente in Form eines basischen Alkali-, Erdalkali- oder Seltenerdmetalls besitzt. Der NO_x -Speicherkatalysator ist dadurch in der Lage, Stickoxide in oxidierender Atmosphäre einzuspeichern. Erstmals wurde dieses Prinzip von der Fa. Toyota beschrieben [25][26][27]. Dort konnten bei Untersuchungen zu Dreiwegekatalysatorbeschichtungen NO_x -Speichereffekte an Lanthan nachgewiesen werden, welches eigentlich zum Zwecke einer Washcoatstabilisierung zugesetzt wurde. Im Zuge der Entwicklung wurde zunächst Kalium aufgrund seiner hohen NO_x -Speichereffizienz als Speicherkomponente favorisiert. Durch dessen Nachteil einer unzureichenden thermischen Stabilität kommt heute jedoch überwiegend Barium zum Einsatz, welches einen vertretbaren Kompromiss zwischen NO_x -Speichereffizienz und Dauerhaltbarkeit darstellt [28].

Wird die für die Umsetzung der katalysierten Reaktion (4.1) erforderliche Temperatur (s. Kapitel 4.2.3.1) nicht erreicht, erfolgt die unerwünschte Bildung von Lachgas N_2O in der Nebenreaktion (4.3) [14][31][37].



In überstöchiometrischer Atmosphäre speichert der NO_x -Speicherkatalysator neben Stickoxiden auch eine erhebliche Menge an Sauerstoff ein, der u.a. durch Physisorption an der großen Oberfläche angelagert wird. Auch werden die Edelmetalle mit zunehmender Dauer der Magerphase oxidiert. Der überwiegende Teil wird jedoch hauptsächlich durch Reaktion mit einem Speicher gebunden [31]. Als Speicher dient hierzu vornehmlich Cer, welches bei oxidierenden Bedingungen von der Oxidationsstufe III zu IV wechseln kann (Gleichung (4.4)).



Cer wird dem Washcoat vor allem zugegeben, um die Dreiwegereigenschaften der Beschichtung zu erweitern [38][39]. Schwankungen des Verbrennungsluftverhältnisses um $\lambda=1$ können durch diesen Sauerstoff-Puffer zum einen ausgeglichen werden. Zum anderen kann der Bereich des Luftverhältnisses, indem die Dreiwegereaktionen stattfinden, erweitert werden. Zusätzlich wird durch die Zugabe von Cer-/Zirkon-Mischoxiden die Stabilität der Dispersion der Edelmetalle verbessert, d.h. die mit der Zeit einsetzende Verminderung der Reaktivität durch Agglomeration der Edelmetalle wird verringert [39][40][41].

4.2.2 Regenerationsphase

Während der Magerphase nimmt mit steigender Stickoxidbeladung die Fähigkeit des NO_x -Speicherkatalysators weitere Stickoxide einspeichern zu können ab, da nur eine begrenzte Anzahl von Speicherplätzen zur Verfügung steht. Eine Regeneration des Speichers bei gleichzeitiger Umsetzung der Stickoxide zu N_2 muss durchgeführt werden, um kritische Emissionen hinter dem NO_x -Speicherkatalysator zu vermeiden. Dabei sollte die NO_x -Speicherfähigkeit möglichst weitgehend wieder hergestellt

werden, um in der darauf folgenden Magerphase eine ausreichende Einspeicherung gewährleisten zu können.

Die Regeneration des Speichers erfolgt in fetter Atmosphäre, also bei Verbrennungsluftverhältnissen von $\lambda < 1$. Beim Wechsel zu understöchiometrischen Luftverhältnissen emittiert der Motor Reduktionsmittel in Form der unvollständig verbrannten Abgasbestandteile CO, H₂ und HC. Diese reagieren zunächst mit dem zuvor physisorbierten Sauerstoff im NO_x-Speicherkatalysator [42]. Die gespeicherten Nitrate zersetzen sich in reduzierender Atmosphäre, da der verringerte Sauerstoffpartialdruck eine Verschiebung des Gleichgewichts der Reaktion (4.2) von der Produkt- auf die Eduktseite bewirkt [15]. Dabei verläuft die Desorption umso schneller, je kleiner das Luftverhältnis ist [33][43]. Gleichzeitig werden auch die oxidierten Edelmetalle reduziert und der O₂-Speicher geleert. Die während einer Regeneration umgesetzte O₂-Menge beträgt dabei ein Vielfaches der gespeicherten NO_x-Menge [10][31][43].

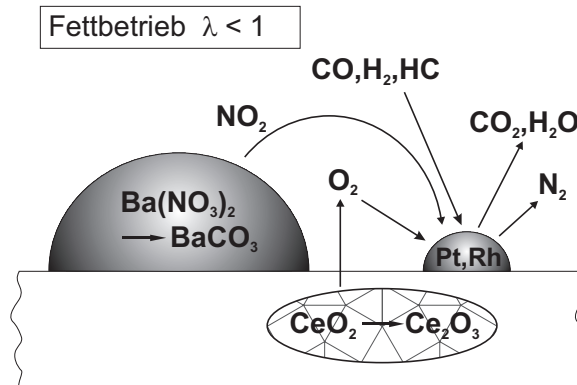
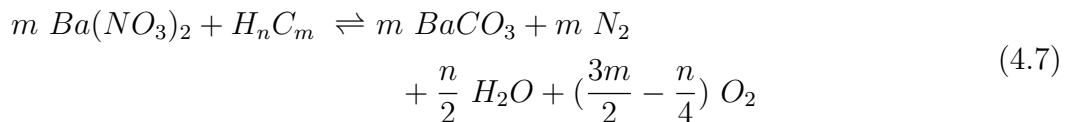
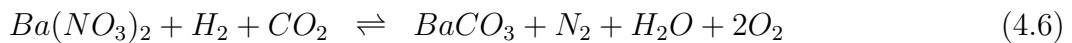
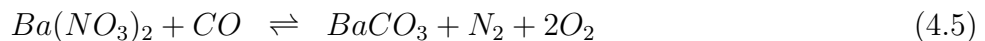


Abbildung 4.3: Mechanismus der NO_x-Regeneration

Die freiwerdenden Stickoxide werden an Rhodium zu Stickstoff N₂ reduziert. Der desorbierte und freigewordene Sauerstoff reagiert mit den Reduktionsmitteln zu CO₂ und H₂O. Bariumcarbonat BaCO₃ wird durch die Reaktion von Speicherkomponente und CO₂ gebildet (s. Abbildung 4.3). Die Regeneration lässt sich zusammengefasst durch folgende Reaktionen darstellen [42]:



Durch die im NO_x -Speicherkatalysator stattfindenden Reaktionen stellt sich hinter dem Katalysator zunächst ein nahezu stöchiometrisches Luftverhältnis ein. Erst mit zunehmender Speicherleerung und dem dadurch entstehenden Mangel an Oxidationsmitteln, beginnen die Reduktionsmittel durchzubrechen und senken das Luftverhältnis in Richtung Fett ($\lambda < 1$) ab [10][15][42][44].

Zu Beginn der Regenerationsphase können charakteristische Desorptionspeaks beobachtet werden, die durch kurzfristig stark erhöhte NO_x -Konzentrationen im Abgas gekennzeichnet sind. Die Intensität der Peaks korreliert dabei mit dem NO_x -Speichervermögen des Katalysators [31]. Als mögliche Ursache dieser Desorptionsspitzen wird der schlagartig aus dem O_2 -Speicher desorbierende Sauerstoff vermutet. In der zunächst noch überstöchiometrischen Atmosphäre zu Regenerationsbeginn können die gleichzeitig freigesetzten Stickoxide nicht vollständig reduziert werden [31][43]. Erst, wenn der freigesetzte Sauerstoff durch die Reduktionsmittel weitestgehend verbraucht wurde, folgt die Reaktion mit Stickoxid.

Eine Regeneration bedingt durch den Wechsel zu Fettbetrieb immer einen erhöhten Kraftstoffverbrauch im Vergleich zum Mager- oder $\lambda=1$ -Betrieb. Häufige und lange Regenerationen stellen somit einen Verbrauchsnachteil dar, der in der Literatur mit Werten von 0,5 - 3 % angegeben wird [25][27][45].

4.2.3 Einflussparameter

Die speicherbare Menge an Stickoxiden und deren Umsetzung hängen nicht nur vom aktuellen Alterungsstand der Beschichtung (s. Kapitel 4.2.5) und deren Eigenschaften, sondern auch stark von den jeweiligen Randbedingungen ab, unter denen der NO_x -Speicherkatalysator betrieben wird. Als wesentliche Einflussparameter zählen hierzu die Temperatur im Katalysator sowie die NO_x -Eingangskonzentration und die Raumgeschwindigkeit bzw. der NO_x -Massenstrom.

4.2.3.1 Temperatur

Die Reaktionen der NO_x -Speicherung bzw. Reaktionen, die Voraussetzung für eine erfolgreiche Einspeicherung sind, laufen nur in einem relativ begrenzten Temperaturfenster ab. Dabei liegen der unteren und oberen Temperaturgrenze, innerhalb derer

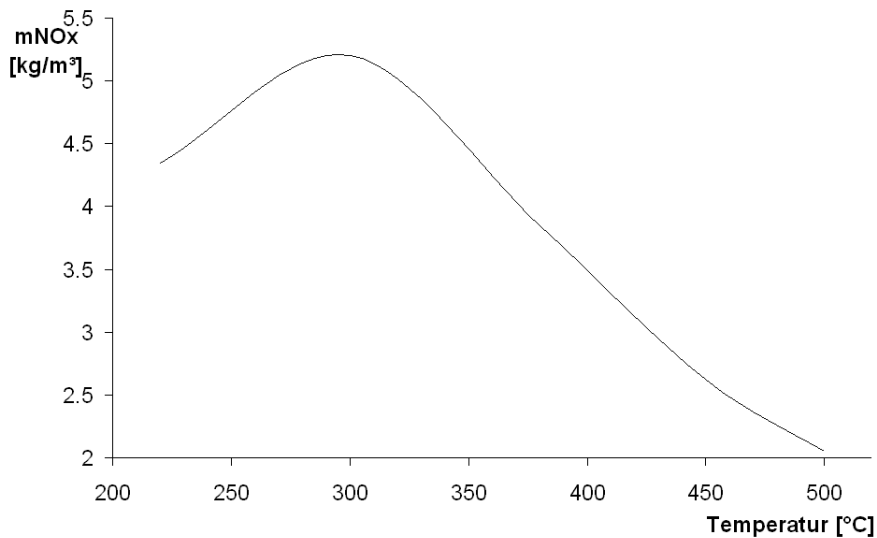


Abbildung 4.4: Temperatureinfluss auf die NO_x -Speicherkapazität für einen NO_x -Speicherkatalysator mit Bariumspeicherkomponente

eine noch ausreichende Speicherkapazität vorliegt, jeweils unterschiedliche Mechanismen zugrunde. Abbildung 4.4 zeigt beispielhaft die durchschnittlich einspeicherbare NO_x -Menge einer NO_x -Speicherkatalysatorprobe im Synthesegas in Abhängigkeit der Temperatur.

Eine Speicherung von NO_x bedingt die vorherige Umsetzung des im Abgas hauptsächlich enthaltenen NO zu NO_2 nach Reaktion (4.1). Die für katalytische Reaktionen typische „Anspringtemperatur“, bei der die Reaktion startet, muss hierbei zunächst erreicht werden. Die Reaktion läuft dann mit zunehmender Temperatur schneller ab und das vermehrt entstehende NO_2 kann eingespeichert werden, wodurch die Speichereffizienz zunimmt [15][28][38]. Die untere Temperaturgrenze, ab der eine merkliche NO_x -Speicherung stattfindet, wird mit 220°C angegeben [15]. In der Praxis wird der Magerbetrieb ab einer Temperatur von ca. 250°C im NO_x -Speicherkatalysator von der Motorsteuerung freigegeben.

Die abnehmende Speicherfähigkeit im oberen Temperaturbereich ist vor allem bedingt durch die verminderte thermische Stabilität der Nitrats bei höheren Temperaturen [15][28][46][47]. Das Gleichgewicht der Reaktion (4.2) verschiebt sich dabei zunehmend auf die Eduktseite. Gleichzeitig liegt das Gleichgewicht der NO_2 Bildungsreaktion (4.1) oberhalb 500°C vollständig auf der Seite des NO (Abbildung 4.5). Gebildetes NO_2 zerfällt somit wieder und kann nur bei ausreichend freien Speicherplätzen und einem schnellen Einspeicherprozess gebunden werden. Die räumliche

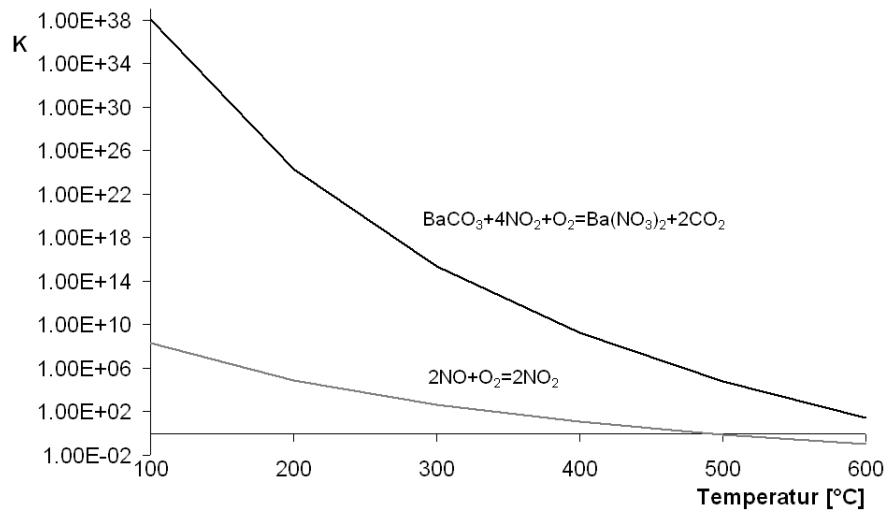


Abbildung 4.5: Gleichgewichtskonstante der $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - und NO_2 -Bildungsreaktion in Abhängigkeit der Temperatur

Nähe von Edelmetallen und Speicherkomponente scheint an dieser Stelle eine zentrale Rolle zu spielen [15][48]. Die Verteilung der Speicherkomponente und der Edelmetalle sowie die Diffusionseigenschaften hängen stark von der Zusammensetzung der verwendeten Beschichtung ab. Die obere Temperaturgrenze ist somit unmittelbar von den Eigenschaften der Beschichtung abhängig und lässt sich dadurch in gewissem Maße variieren [38][46][49]. Der Magerbetrieb mit NO_x -Speicherkatalysator ist in der Praxis bis zu einem Temperaturbereich von ca. 450-500°C möglich.

4.2.3.2 NO_x -Konzentration

Die NO_x -Konzentration im Abgasstrom ist abhängig vom jeweiligen Last-/Drehzahlpunkt und lässt sich letztlich nur durch Modifikationen am Motor und der Verbrennung beeinflussen. Eine Verminderung der NO_x -Emission kann vor allem durch eine realisierte Abgasrückführung sowie eine gezielte Verbrennungsführung erreicht werden.

Mit steigender NO_x -Konzentration vor NO_x -Speicherkatalysator erfolgt ein kritischer Durchbruch hinter dem Katalysator schneller als bei niedrigeren Konzentrationen [15][28][37][50] (s. Abbildung 4.6). Verantwortlich hierfür ist in erster Linie eine aufgrund des größeren Konzentrationsgefälles erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit, durch die mehr NO_x pro Zeiteinheit auf die Katalysatoroberfläche gelangt und den

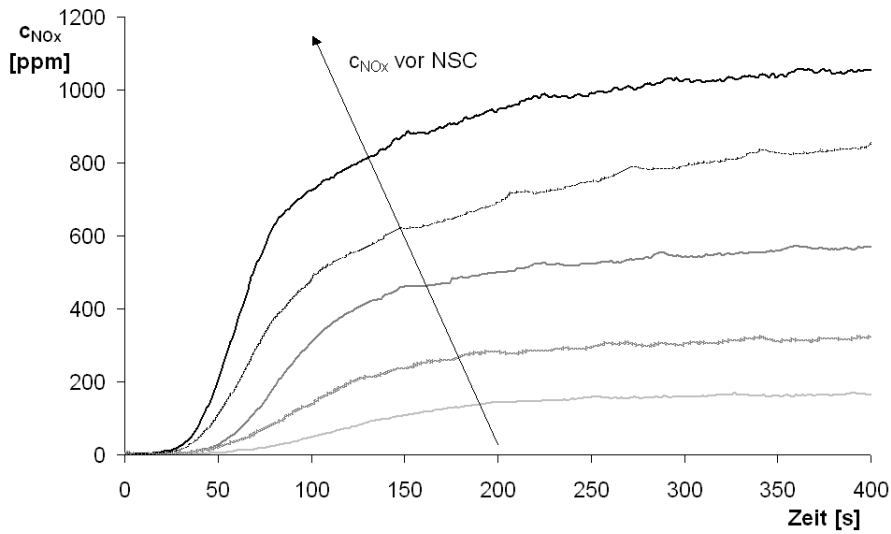


Abbildung 4.6: Einfluss der NO_x -Zulaufkonzentration auf den Durchbruchverlauf der NO_x -Emission hinter NO_x -Speicherkatalysator. $T=380^\circ\text{C}$, $SV=57500 \text{ l/h}$

Speicher schneller füllt [15]. Gleichzeitig steigt bei hohen NO_x -Konzentrationen die absolut eingespeicherte Masse von NO_x an [15][50]. Vermutlich bewirkt der höhere NO_2 -Partialdruck eine Verschiebung des Gleichgewichts in der $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Bildungsreaktion (4.2) auf die Produktseite und eine größere Nitratmenge bleibt thermodynamisch stabil [15].

Da in der praktischen Anwendung die durchbrechende Konzentration und weniger die maximal speicherbare Menge von entscheidender Bedeutung im Abgastest ist, ergibt sich also die Forderung einer möglichst niedrigen NO_x -Konzentration vor NO_x -Speicherkatalysator. Verbrauchsverschlechternde Regenerationen können somit vermindert werden.

4.2.3.3 Raumgeschwindigkeit

Die Raumgeschwindigkeit dient als katalysator-spezifische Verweilzeit. Sie ist unmittelbar vom Motorvolumen über dessen Abgasvolumenstrom sowie vom jeweiligen Volumen des Katalysators abhängig (4.8).

$$SV = \frac{\dot{V}_{\text{Abg}}}{V_{\text{Katalysator}}} \quad (4.8)$$

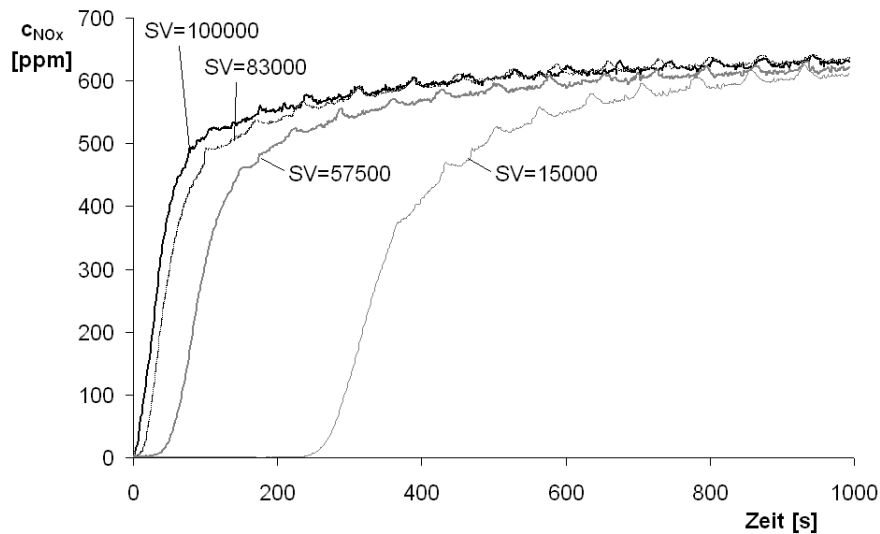


Abbildung 4.7: Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf den Durchbruchverlauf der NO_x -Emission hinter NO_x -Speicherkatalysator. $T=380^\circ\text{C}$, $c_{\text{NO}_x,\text{vorNSC}}=700\text{ppm}$

Steigt die Raumgeschwindigkeit bei ansonsten konstanten Randbedingungen an, wird der Zeitpunkt, ab dem NO_x durchbricht, früher erreicht als bei niedrigen Raumgeschwindigkeiten [15][28][50] (s. Abbildung 4.7). Da sich mit geringeren Raumgeschwindigkeiten die Verweilzeit des Abgases im NO_x -Speicherkatalysator verlängert, bleibt der Nitratsbildung und Einspeicherung insgesamt mehr Zeit. Der Katalysator kann somit in der gleichen Zeitspanne mehr NO_x einspeichern als bei hohen Raumgeschwindigkeiten. Ein Einfluss auf die insgesamt eingespeicherte Menge an NO_x konnte nicht beobachtet werden [15][50].

4.2.4 Schwefelproblematik

Der im Kraftstoff enthaltene Schwefel wird vom Motor überwiegend als SO_2 emittiert, welches mit NO um Adsorptionsplätze am Platin konkurriert und dadurch die für die Einspeicherung unabdingbare NO_2 -Bildung behindert [51]. Die eigentliche Schädigung des NO_x -Speicherkatalysators wird durch die der Nitratsbildung ähnlichen Sulfatbildung des zu SO_3 oxidierten Schwefels mit dem Speichermaterial verursacht [37][51][52][53]. Durch das gebildete Bariumsulfat verringert sich die Anzahl der Sorptionsplätze für die Stickoxide, d.h. die Speicherkapazität des NO_x -Speicherkatalysators nimmt ab. Da die entstehenden Sulfate thermodynamisch stabiler als die Nitrats sind, werden sie bei den während einer Nitratsregeneration er-

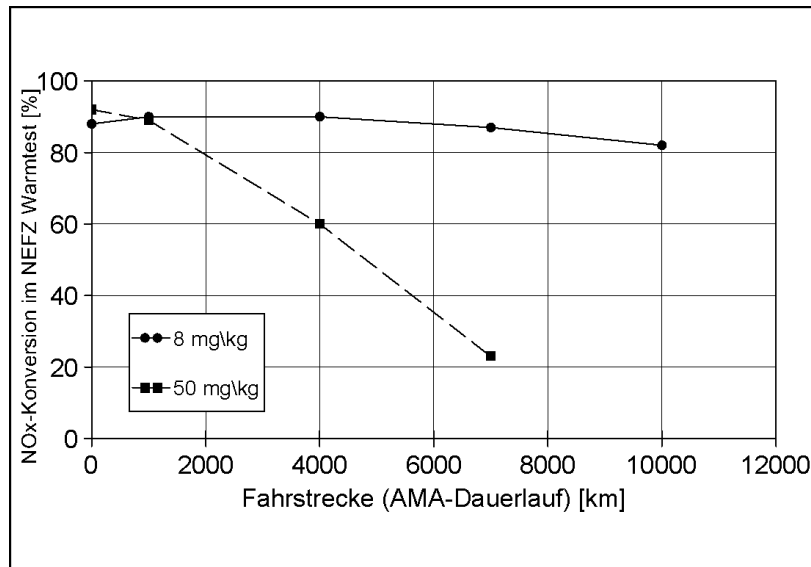


Abbildung 4.8: Verringerung der NO_x-Konversion in Abhängigkeit des Schwefelgehalts im Kraftstoff (8 bzw. 50 mg/kg) [55]

reichten Temperaturen nicht zersetzt [17][31][51]. Dies führt bei durchschnittlicher Betriebsweise mit zunehmender Betriebsdauer zu einer fortlaufenden Verringerung der Speicherkapazität. Dabei nimmt die Aktivität des Katalysators, gemessen an der NO_x-Konversion, bei höheren SO₂-Konzentrationen schneller ab bzw. zeigen niedrigere SO₂-Konzentrationen eine geringere Schädigung des Katalysators [10][37][54]. Als möglicher Grund hierfür wird angenommen, dass die Sorption des SO₃, ähnlich der des NO₂, durch den Partialdruck über der Katalysatoroberfläche bestimmt wird [37]. Abbildung 4.8 zeigt deutlich den Einfluss der Schwefelkonzentration auf die NO_x-Konversion [55].

In Schwefelprofilen von Dou et al. [56] erkennt man, dass die Sulfatbildung an der Oberfläche des Katalysators beginnt und sich bei zunehmender Vergiftung in den tieferen Washcoatschichten fortsetzt. Bei hohen Vergiftungsgraden ergibt sich schließlich eine annähernd konstante Schwefelmenge über die Washcoattiefe, wobei auch ein überstöchiometrisches Verhältnis von Schwefel zu Barium nachgewiesen werden konnte. Dies weist auf eine zusätzliche Sulfatisierung des Aluminiumoxids bzw. des Cers hin [37][40][56]. Die Einspeicherung von Schwefel ist im Eintrittsbereich des Katalysators am stärksten und nimmt über dessen Länge ab. Auch konnte nachgewiesen werden, dass die Einspeicherung unabhängig vom Luftverhältnis erfolgt. Eine schleichende Vergiftung des Katalysators kann also nicht durch Betriebs- bzw. Regenerationsstrategien verhindert werden, solange der zugeführte Kraftstoff

Schwefel enthält [28][52][53].

Desulfatisierung

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Abnahme der Speicherkapazität des NO_x -Speicherkatalysators durch Sulfatbildung kann prinzipiell durch eine so genannte Desulfatisierung rückgängig gemacht werden. Wie auch bei der Nitratregeneration werden die Sulfate unter reduzierenden Bedingungen ($\lambda < 1$) zersetzt, jedoch sind hierzu höhere Temperaturen erforderlich. Die mindestens erforderlichen Temperaturen liegen nach Literaturangaben zwischen 600 und 750°C [15][37][57][51][55][28][30]. Die Sulfate zersetzen sich abhängig von der eingestellten Luftzahl während der Regeneration im wesentlichen zu Schwefeldioxid (SO_2), Schwefelwasserstoff (H_2S) und Kohlenoxidsulfid (COS) [37]. Dabei desorbieren die Sulfate um so schneller, je höher die Temperatur und je kleiner die Luftzahl eingestellt wird. Mit kleiner werdender Luftzahl ($\lambda < 1$) wird jedoch zunehmend H_2S emittiert, während bei einer Luftzahl um $\lambda = 1$ überwiegend SO_2 entsteht [17][37][54][55][57][58][59]. Da es sich bei H_2S um ein giftiges sowie übel riechendes Gas handelt, wird die Entfernung des Schwefels in Form von SO_2 angestrebt. Erreicht werden kann dies durch einen oszillierenden Lambdawert zwischen 0,98 und 1,05 wodurch die Bildung von H_2S minimiert wird [30][37][57][58].

Untersuchungen [57][52] zeigen, dass eine hohe NO_x -Konversion nahe der Ausgangskonversion auch nach zahlreichen Verschwefelungen und Desulfatisierungen erreicht werden kann. Allerdings kann auch eine irreversible Schädigung über die Lebensdauer des NO_x -Speicherkatalysators durch eine verbleibende Menge Schwefel im Katalysator letztendlich nicht ausgeschlossen werden.

Grundsätzlich hängt die Anzahl der während des Betriebs durchzuführenden Desulfatisierungen direkt mit der Menge des eingetragenen Schwefels zusammen. Je mehr Schwefel sich im getankten Kraftstoff befindet, desto mehr SO_2 wird in den NO_x -Speicherkatalysator eingetragen und dort eingespeichert. Jede Desulfatisierung geht mit einem Kraftstoffmehrverbrauch einher, insbesondere, wenn motorische Maßnahmen zur Anhebung der Temperatur im Katalysator notwendig werden. Hierzu wird für einen Kraftstoff mit einem Schwefelgehalt von 100mg/kg ein Mehrverbrauch durch Desulfatisierungen von 1,4 % genannt [51]. Das Nutzen des größten Vorteils der Direkteinspritzung, nämlich der Kraftstoffersparnis, ist somit unmittelbar von der flächendeckenden Bereitstellung schwefelfreien Kraftstoffs abhängig.

4.2.5 Thermische Alterung

Ähnlich dem Drei-Wege-Katalysator unterliegt auch der NO_x -Speicherkatalysator Alterungsmechanismen, die großen Einfluss auf die Fähigkeit zur Schadstoffumsetzung des Systems ausüben [7][60]. Zu den durch Temperatur und oxidierende Randbedingungen beeinflussten Alterungsprozessen gehören

- Sinterung der Trägeroxide;
- Agglomeration der Edelmetallpartikel;
- Reaktionen von Washcoatkomponenten untereinander bzw. mit dem Träger.

Bei Temperaturen oberhalb 800°C tritt u.a. eine Sinterung der Trägeroxide im Washcoat auf [15][30][40]. Die Kristallstruktur des Aluminiumoxids ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) verändert sich, wobei die Oberfläche bis um den Faktor 100 reduziert werden kann [40]. Hierbei werden die Porendurchmesser durch die Abspaltung von Kristallwasser kleiner, bis die Porenstruktur zusammenfällt und somit aktive Oberflächenplätze allein aus geometrischen Gründen nicht mehr zugänglich sind. Eine Verringerung der Reaktionsrate durch kleiner werdende Porenradien mit Auswirkungen auf die Porendiffusion ist die Folge [40]. Auch tritt durch den Einschluss der Edelmetallpartikel und der Speicherkomponente während der Sinterung ein Verlust an aktiven Zentren auf [7][40].

Die Agglomeration der Edelmetallpartikel erklärt sich durch die Mobilität und das Zusammenwachsen der Kristallite bei hohen Temperaturen (ab Temperaturen zwischen 600°C [42] und 760°C [61]). Als Folge sinkt die Dispersion der Edelmetalle und die katalytische Aktivität nimmt ab [40]. Durch Zugabe stabilisierender Substanzen, wie z.B. Selten-Erd-Oxide, wird die Mobilität durch Binden des Edelmetalls an das Trägeroxid verringert [40][62]. Haupteinflussfaktor auf die Agglomeration ist neben der Temperatur die Gaszusammensetzung. So wurde eine wesentlich stärkere Agglomeration von Edelmetallpartikeln in stark sauerstoffüberschüssiger Atmosphäre (wie sie z.B. bei Schubabschaltung und Magerbetrieb auftritt) als unter stöchiometrischen bzw. reduzierenden Bedingungen beobachtet [28][60][61][63]. Als Ursache hierfür wird die durch Luftüberschuss begünstigte Bildung von Platinoxid gesehen, welches im Vergleich zu elementarem Platin weniger stark gebunden ist und so die Agglomeration der Partikel ermöglicht [37][57]. Der Verlust bzw. die Einschränkung der katalytischen Aktivität durch die Agglomeration wird von Brandt

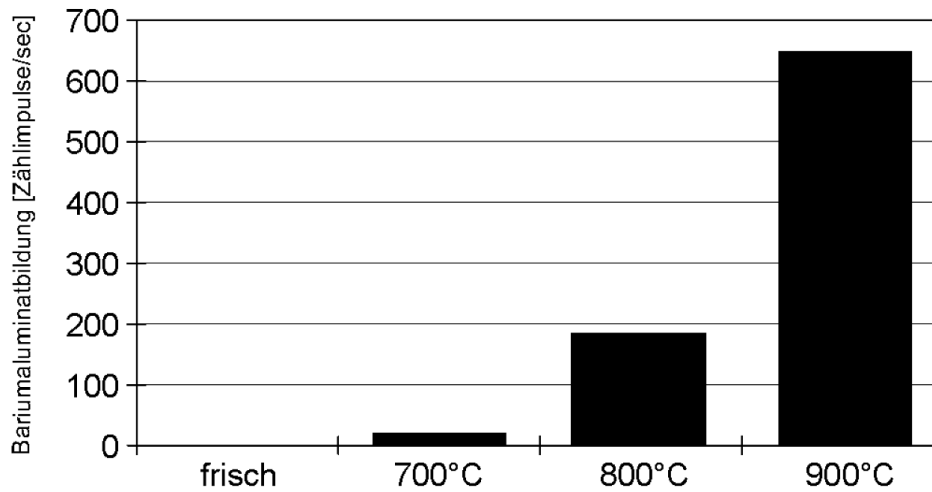


Abbildung 4.9: Bariumaluminatbildung in Abhängigkeit von der Temperatur während einer Ofenalterung an Luft über 24 h [40]

et al. [63] als einer der hauptverantwortlichen Deaktivierungsmechanismen, neben der Deaktivierung des Speichermaterials (s. Reaktionen von Washcoatkomponenten untereinander) gesehen. Durch Abnahme der Aktivität kann die NO_2 -Bildung gehemmt und somit die Nitratbildung vermindert sein. Eine verminderte Nitratbildung führt wiederum zwangsläufig zu einer verringerten Einspeicherung der Stickoxide. Die Verringerung der NO -Oxidation als mögliche Ursache des Rückgangs der NO_x -Speicherfähigkeit bei thermisch gealterten Katalysatoren wird diskutiert [38][63].

Zu den Reaktionen von Washcoatkomponenten untereinander bzw. mit dem Träger zählt die Bildung von stabilen Verbindungen des Bariums mit anderen Washcoatkomponenten [40][61][63]. Ein Beispiel für diesen Schädigungsmechanismus ist die Reaktion von Bariumcarbonat und Aluminiumoxid. Das im entstehenden Bariumaluminat gebundene Barium steht zur Speicherung nicht mehr zur Verfügung, die Speicherkapazität verringert sich irreversibel [63]. Dabei setzt dieser Effekt beim NO_x -Speicherkatalysator bereits ab Temperaturen von ca. 700°C und unter mageren Bedingungen ein [15][40]. Temperaturen oberhalb 800°C beschleunigen die Bildung von Bariumaluminat wesentlich [63] (Abbildung 4.9). Eine solche Deaktivierung des Speichermaterials führt zum Rückgang der Speicherkapazität. Besonders bei Temperaturen oberhalb 350°C treten Probleme bei der Einspeicherung auf. Da bei höheren Temperaturen das Gleichgewicht der NO_2 -Bildungsreaktion auf der NO -Bildung liegt, muss das gebildete NO_2 eine Bindung mit dem Speichermaterial eingegangen sein, bevor es wieder zu NO zerfällt. Durch deaktiviertes Speicherma-

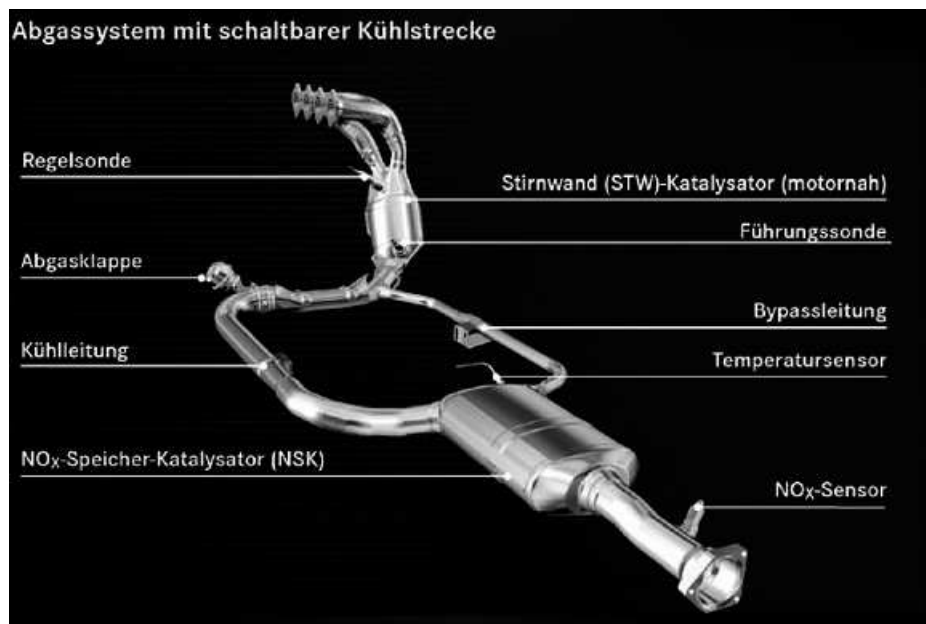


Abbildung 4.10: Abgassystem Mercedes-Benz M271DE [64]

terial wird folglich die Einspeicherung in diesem Temperaturbereich stark reduziert [63].

Ein weiterer Schädigungsmechanismus, der zur Gruppe der Reaktionen von Washcoatkomponenten mit dem Träger zählt, ist die Bildung von katalytisch nicht aktivem Rhodiumaluminat. Dieses bildet sich unter mageren Bedingungen bei hohen Temperaturen aus der Reaktion von Rhodium und Aluminiumoxid. Um diese Reaktion auszuschließen, wird Rhodium im allgemeinen bei der Katalysatorherstellung an alternative Trägeroxide fixiert, die nicht mit dem Edelmetall reagieren [40].

Maßnahmen zur Verringerung der Temperaturalterung

Zunächst kann der Temperaturalterung durch konstruktive Maßnahmen entgegengewirkt werden. Eine Reduzierung der maximalen Temperaturbelastung bei gleichzeitiger Umsetzung eines schnellen Ansprechens bei Kaltstart kann z.B. durch Abgasanlagen mit mehrflutiger Kühlstrecke vor NO_x-Speicherkatalysator oder einer Bypassstrecke (Abbildung 4.10) erreicht werden. Hierbei ist ein Teil der Abgasleitung als Kühlstrecke ausgelegt, die nach Bedarf zugeschaltet werden kann [59][64]. Zusätzlich wird bei hoher Motorlast zu Luftverhältnissen $\lambda < 1$ übergegangen, mit dem Ziel, die Katalysator-Exothermie und damit sehr hohe Temperaturen im Katalysator, zu vermindern [59].

Mit Hochdruck wird außerdem an der Entwicklung thermisch stabilerer Beschichtungen gearbeitet. Die Bemühungen konzentrieren sich hierbei im wesentlichen auf die Verbesserung der Stabilität des Speichermaterials und der Verringerung der Edelmetallsinterung. Der Einsatz von Kaliumspeichermaterialien mit im Vergleich zu Bariumspeichern deutlich höherer Alterungsstabilität wird untersucht [63].

Kapitel 5

Steuer- und Regelstrategien

5.1 Steuerung und Regelung von NO_x-Speicherkatalysatoren

Der diskontinuierliche Betrieb eines Abgassystems mit NO_x-Speicherkatalysator stellt hohe Anforderungen an die Motorsteuerung und deren Funktionen. Die Dauer der Speicher- und Regenerationsphasen muss auf einen optimalen Kraftstoffverbrauch hin geregelt werden. Unter stationären Bedingungen (z.B. Rollen-Prüfstand) funktioniert die Regelung des Systems gut über eine in der Motorsteuerung hinterlegte Zeitsteuerung mit jeweils gleicher Dauer der verschiedenen Phasen (z.B. 60s Mager/2s Fett)[59]. Fest vorgegebene Zeitspannen erweisen sich jedoch für den dynamischen Betrieb im Fahrzeug als vollkommen ungeeignet, da sich die Randbedingungen, wie z.B. Temperatur, NO_x-Konzentration und Raumgeschwindigkeit, durch den Lastanforderungswunsch des Fahrers oder durch äußere Umwelteinwirkungen oft sehr schnell ändern können [33][65]. Unerwünschte Emissionsdurchbrüche oder unnötig durchgeführte Regenerationen mit entsprechend erhöhtem Kraftstoffverbrauch wären die Folge. Die Steuerung von Speicher- und Regenerationsphasen muss somit flexibel auf die jeweils vorherrschenden Bedingungen angepasst werden. Um die Dauer der Phasen sowie deren generelle Freigabe im jeweiligen Motorbetrieb optimal bestimmen zu können, ist vor allem die Kenntnis über den aktuellen Zustand des NO_x-Speicherkatalysators (Temperatur, Speicherkapazität) Voraussetzung für einen verbrauchsgünstigen und emissionsarmen Betrieb.

5.2 Regelung der Regenerationsphase

Die Einleitung einer Regeneration erfolgt durch die Umschaltung der Motorbetriebsart vom geschichteten Magerbetrieb mit Luftverhältnissen $\lambda > 1$ in einen fetten Homogenbetrieb mit $\lambda < 1$. Ziel ist eine möglichst vollständige Wiederherstellung der NO_x -Speicherkapazität durch Desorption und Konversion der gespeicherten Stickoxide.

Die Länge der Regeneration richtet sich nach der zuvor eingespeicherten NO_x - und O_2 -Menge und dem zur Verfügung stehenden Reduktionsmittelstrom. Dieser wird maßgeblich durch das Verbrennungsluftverhältnis beeinflusst. Je fetter die Regeneration gefahren wird, umso höhere Reduktionsmittelkonzentrationen werden erreicht. Als Folge der zunehmend reduzierenden Atmosphäre wird die Desorption der gespeicherten Stickoxide beschleunigt. Gleichzeitig stehen bei sehr fettem Luftverhältnis Reduktionsmittel in ausreichend großer Menge bereit, so dass die Regeneration mit sinkendem Verbrennungsluftverhältnis schneller beendet werden kann, ohne dass es zu einem Durchbruch von Stickoxiden hinter NO_x -Speicherkatalysator kommt [43][65]. In der Praxis wird man dieser Anforderung durch einen raschen Wechsel zu sehr fetten Luftverhältnissen ($\lambda \approx 0,8$) gerecht [17][43][6]. Eine Regeneration mit einem gleich bleibend fettem Luftverhältnis von $\lambda = 0,8$ birgt aber die Gefahr eines plötzlichen massiven Durchbruchs an Reduktionsmitteln, sobald der Speicher entleert ist und entsprechende Reaktionspartner zur Oxidation fehlen. Eine unzulässig hohe Emission von CO und HC hinter NO_x -Speicherkatalysator wäre die Folge. Dies kann jedoch durch einen linearen Anstieg des Luftverhältnisses zu weniger fetten Werten hin bis zu $\lambda = 1$ weitgehend vermieden werden, ohne eine Verlängerung der Regenerationsdauer in Kauf nehmen zu müssen [43].

Um den Verbrauchsvorteil des Systems aufrecht zu erhalten, sollten grundsätzlich möglichst wenige und kurze Regenerationen durchgeführt werden. Ist die Regeneration aber zu kurz, verbleiben gespeicherte Stickoxide im Speicher und belegen Speicherplätze, die in der darauf folgenden Magerphase benötigt werden. Diese fällt dementsprechend kürzer aus, so dass eine erneute Regeneration früher als im vorherigen Zyklus erforderlich wird. Mit jeder weiteren zu kurzen Regeneration vermindert sich so die NO_x -Speicherkapazität und die kumulative NO_x -Emission nach dem Katalysator steigt an [6][66]. Eine zu lange Regeneration muss ebenfalls vermieden werden. Zum einen sollte der Fettbetrieb des Motors aufgrund des erhöhten Kraftstoffverbrauchs möglichst kurz sein. Zum anderen muss der aus einer langen

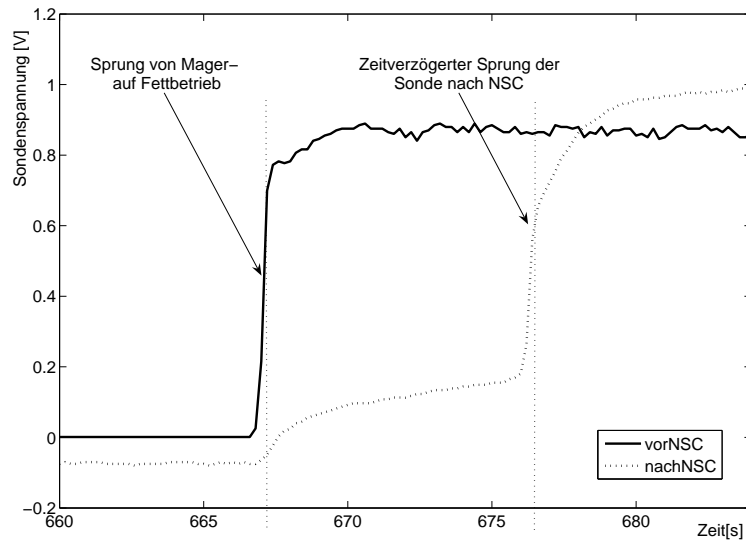


Abbildung 5.1: Sprungverhalten der Lambdasonden vor und nach NO_x -Speicher-katalysator beim Wechsel von Mager- auf Fettbetrieb

Fettphase resultierende Durchbruch der Reduktionsmittel CO und HC weitestgehend vermindert werden.

Zur Einstellung einer Regenerationsdauer, die dem Zielkonflikt zwischen vollständiger Wiederherstellung der NO_x -Speicherkapazität und Verminderung der CO/HC-Emissionen gerecht wird, nutzt man den Verlauf des Luftverhältnisses hinter dem NO_x -Speicher-katalysator. Zu Beginn der Regeneration fällt dieses von $\lambda > 1$ auf ein stöchiometrisches Verhältnis $\lambda = 1$ ab und verharrt zunächst in diesem Bereich. Ist die Regeneration der Stickoxide abgeschlossen, bewirken die nun durchbrechenden Reduktionsmittel eine Verschiebung in den unterstöchiometrischen Bereich (Abbildung 5.1). Dieser Zeitpunkt kann durch Messen des Luftverhältnisses hinter dem Katalysator mit einem Abgassensor (z.B. Lambdasonde) detektiert und als Trigger für das Ende der Regenerationsphase genutzt werden [15][66].

In der Praxis werden auch Übergangsphasen zwischen Betriebsartenwechseln von Mager- in den leicht fetten Betrieb, wie sie z.B. bei Beschleunigungen vorkommen, zur Regeneration genutzt. Die Zahl der aktiv eingeleiteten Regenerationsvorgänge kann dadurch vermindert werden [5]. Ebenso wird jedem Betriebsartenwechsel von Mager- in den stöchiometrischen Betrieb eine Regeneration vorgeschaltet, um unerwünschte NO_x -Emissionen durch Desorption der gespeicherten Stickoxide im reduktionsmittellarmen $\lambda = 1$ -Betrieb zu verhindern. Ein vorgeschalteter Fettbetrieb

dient außerdem dem Ausräumen des Sauerstoffs aus dem Speicher, der bei einem direkten Umschalten in den stöchiometrischen Betrieb die Dreiwegefunktionalität beeinträchtigen würde [10][15].

5.3 Steuerung und Regelung der Speicherphase

Um das Kraftstoffsenkungspotential des benzindirekteinspritzenden Motors möglichst weitgehend auszunutzen, sollte der Magerbetrieb nahe der Magerlaufgrenze liegen, d.h. der Motor muss so mager wie möglich betrieben werden ($\lambda \gg 1$). Katalysatorschädigende und den Fahrkomfort beeinträchtigende Zündaussetzer dürfen dabei jedoch unter keinen Umständen provoziert werden [10].

Unter dem Aspekt der Verbrauchsminimierung sind häufige und lange Speicherphasen über einen großen Last-/Drehzahlbereich erwünscht. Die tatsächliche Dauer einer Speicherphase hängt aber unmittelbar von der aktuellen NO_x -Speicherkapazität im Katalysator ab. Ist die Speicherkapazität aufgrund der vorherrschenden Randbedingungen (Temperatur im Katalysator, Alterungszustand) gering, kann der Speicher entsprechend weniger Stickoxide aufnehmen. Auch ein durch Fahrerwunsch vorgegebener hoher Drehzahl-/Lastpunkt beeinflusst die Dauer des Magerbetriebs negativ, da die resultierenden hohen NO_x -Konzentrationen und Raumgeschwindigkeiten den Speicher schneller füllen und dadurch unzulässig viele Regenerationen ausgelöst werden [30]. Da der Verbrauchsvorteil gegenüber dem $\lambda=1$ -Betrieb in diesen Betriebszuständen nicht mehr gegeben ist, wird der Magerbetrieb ab einer in der Motorsteuerung hinterlegten und zuvor applizierten Drehzahl-Last-Kombination untersagt. Zu einem so genannten „Schichtverbot“ kommt es auch, wenn die Temperatur im NO_x -Speicherkatalysator außerhalb des zulässigen Temperaturfensters liegt, indem eine Speicherung möglich ist.

Mit zunehmender Dauer einer Speicherphase werden die noch freien NO_x -Speicherplätze immer knapper, es kommt zu einem Durchbruch an NO_x hinter dem Katalysator, wie in Abbildung 5.2 dargestellt. In diesem Stadium speichert der Katalysator weiterhin Stickoxide ein, jedoch steht nicht mehr jedem NO_x -Molekül ein entsprechender Speicherplatz zur Verfügung, so dass vermehrt Stickoxide den Katalysator unbehandelt passieren. Bis zu einem gewissen Grad kann dieser NO_x -Schlupf toleriert werden. Ziel ist ein Optimum zwischen möglichst langen Magerphasen und

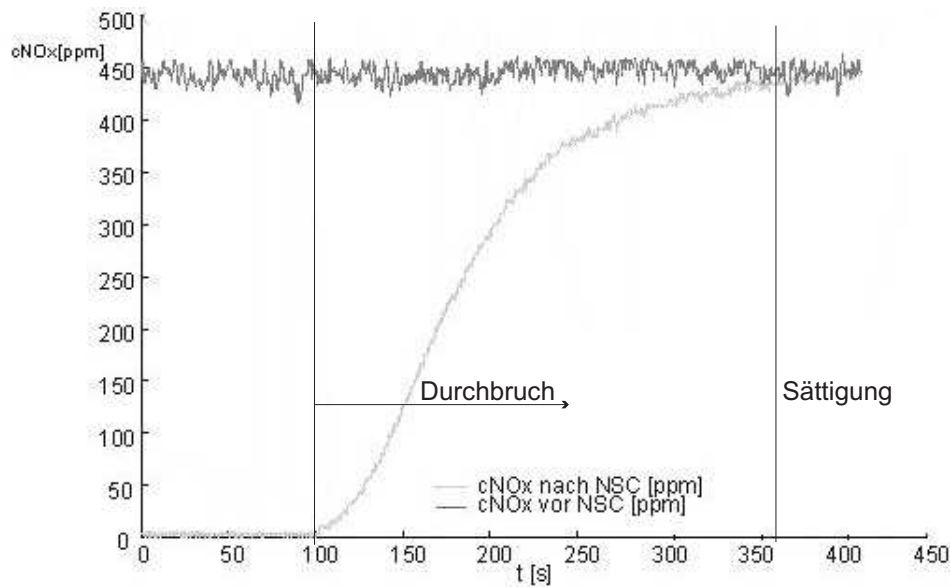


Abbildung 5.2: NO_x -Konzentration vor und hinter NO_x -Speicherkatalysator in der Speicherphase

niedriger NO_x -Gesamtemission zu erreichen. Dazu müssen in der Motorsteuerung entsprechende Funktionen und Regelmechanismen hinterlegt sein, die den Zeitpunkt eines unzulässig hohen NO_x -Durchbruchs erkennen und eine Regeneration einleiten. Hierbei gibt es zur Zeit zwei unterschiedliche Ansätze, die in der Praxis im Einsatz sind: NO_x -Sensorgestützte Regelung und Modellbasierte Steuerung.

5.3.1 NO_x -Sensor basierte Regelung

Die genaue Kenntnis der durchbrechenden NO_x -Konzentration im Magerbetrieb durch Messung stellt mit Sicherheit die präziseste Variante zur Steuerung einer möglichst optimalen Regelungsstrategie dar. Hierzu wird hinter dem NO_x -Speicherkatalysator ein amperometrischer NO_x -Sensor platziert, der in der Lage ist die NO_x -Konzentration bereits im geringen ppm-Bereich zu messen. Daneben weist der Sensor auch die Funktionen einer Breitband-Lambdasonde auf, so dass gleichzeitig auch eine Messung des Luftverhältnisses und das Erkennen des Regenerationsendes möglich ist. Die heute eingesetzten Sensoren arbeiten digital und sind über den CAN-Bus mit der Motorsteuerung verbunden.

Als Abbruchkriterium für die laufende Speicherphase kann das Erreichen einer maximal zulässigen NO_x -Konzentration nach NO_x -Speicherkatalysator gelten. Dieser

Grenzwert muss zuvor durch aufwändige Applikation am Fahrzeug empirisch ermittelt und definiert werden und wird als fester Konzentrationswert oder als Prozentwert der eingehenden NO_x -Konzentration in der Motorsteuerung hinterlegt. Die Information über die NO_x -Konzentration vor dem Katalysator wird über das NO_x -Rohemissionskennfeld erhalten, indem die Konzentrationen abhängig von relevanten motorischen Parametern (z.B. Drehzahl, eingespritzte Kraftstoffmasse, Abgasrückführtrate) abgelegt sind. Bei Kenntnis der NO_x -Konzentrationen vor und hinter NO_x -Speicher-katalysator kann weiterhin die pro Magerphase eingespeicherte NO_x -Masse berechnet werden. Ein Vergleich zwischen der aktuell berechneten Masse mit einer im Kennfeld hinterlegten möglichen speicherbaren Masse eines Frischkatalysators gibt Aufschluss über den Alterungszustand des Katalysators.

Das Verbrauchseinsparungspotential der NO_x -Sensorgestützten Regelvariante gegenüber der modellbasierten Variante wird mit ca. 1% im NEFZ angegeben [5]. Demgegenüber stehen jedoch die unverhältnismäßig hohen Kosten des Sensors, so dass zwischen dem Einsatz der NO_x -Sensor-Variante und der Modell-Variante sorgfältig abgewogen werden muss.

5.3.2 Modellbasierte Steuerung

Bei Verzicht auf einen NO_x -Sensor wird das Ende der Speicherphase durch ein in der Motorsteuerung hinterlegtes Modell des NO_x -Speicher-katalysators geregelt. Es existieren sowohl verschiedene Modellstrukturen als auch unterschiedliche Abbruchkriterien für die Speicherphase. Die derzeit gebräuchlichsten Modellsysteme sollen im folgenden kurz dargestellt werden.

Eine besonders rechenextensive Variante ist die Berechnung der im Katalysator eingespeicherten NO_x -Masse, deren Rechengrößen auf Kennfeldern der Motorsteuerung basieren. Der in den Katalysator eintretende NO_x -Massenstrom wird dazu zunächst über die Zeit integriert. Die dadurch erhaltene aktuelle Beladung wird in Verhältnis zu einer empirisch ermittelten maximal möglichen Beladung gesetzt. Überschreitet der so berechnete Beladungsgrad einen zuvor definierten Schwellwert, wird die Regeneration ausgelöst [15]. Als problematisch erweist sich bei dieser Variante vor allem die unzureichende Berücksichtigung der Beeinflussung des Speicherverhaltens durch Alterung. Meist wird hierzu ein so genannter Alterungsfaktor mit eingerechnet, der von wenigen Einflussparametern abhängt. Die reale Alterung des Katalysators kann hierdurch nur äußerst unzureichend wiedergegeben werden. In der Praxis

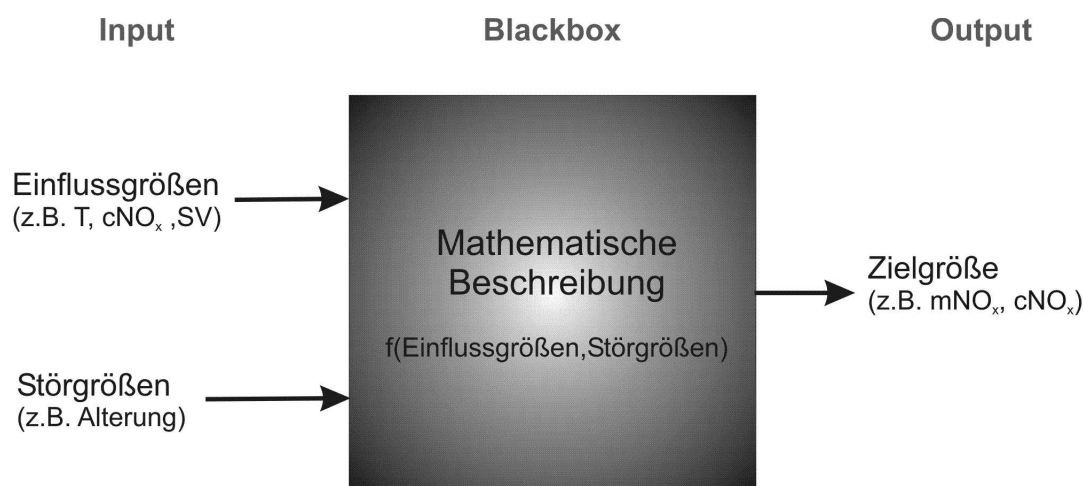


Abbildung 5.3: Blackbox Modell

hat sich gezeigt, dass mit dieser Modellstruktur die tatsächlichen Zustände im NO_x-Speicherkatalysator nicht ausreichend genau beschrieben werden können und die auf einem berechneten Beladungsgrad basierende Regelung nicht zufrieden stellend funktioniert.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Modellierung des Speicherverhaltens über ein einfaches statistisches Modell, das die Zusammenhänge zwischen Einflussparametern und Modelloutput mathematisch beschreibt. Als Abbruchkriterium für die Speicherphase kann z.B. die modellierte NO_x-Konzentration nach NO_x-Speicherkatalysator verwendet werden. Der NO_x-Speicherkatalysator wird bei dieser Art der Modellierung als „Black-Box“ betrachtet, d.h. die interne Komplexität des zu beschreibenden Systems ist irrelevant und wird vernachlässigt [67]. Die Modellierung basiert auf einem unterstellten mathematischen Zusammenhang von Input und Output (Abbildung 5.3). Durch weitgehend einfach gehaltene mathematische Beschreibungen dieser beobachteten Zusammenhänge, z.B. durch Polynome, kann das Modell schnell und mit wenig Rechenaufwand berechnet werden. Nachteilig ist die fehlende Allgemeingültigkeit des Modells durch Spezifikation auf den jeweiligen zugrunde liegenden Katalysatortyp (s. Tabelle 5.1). Das Modell muss somit, z.B. bei Veränderung der Katalysatorbeschichtung, neu vermessen und aufgestellt werden. Dynamische Effekte können durch den beschriebenen Modelltyp nicht abgebildet werden, da die zur Modellbildung herangezogenen Messwerte in der Regel stationäre Zustände beschreiben [67].

Phänomenologische Modelle im Bereich der Abgaskatalyse beschreiben das Verhalten der zu betrachtenden Systeme basierend auf deren internen Vorgängen anhand von chemischen und physikalischen Gleichungen. Obwohl bereits eine Vielzahl phänomenologischer NO_x -Speicherkatalysatormodelle mit den unterschiedlichsten Modellansätzen existieren (z.B. [50][68][69][70][71]), werden diese bisher nicht in der Motorsteuerung eingesetzt. Ihr Einsatz beschränkt sich zur Zeit auf die Modellierung und Simulation des Katalysators im Bereich der Forschung und Vorentwicklung. Der Grund hierfür liegt vor allem im hohen Rechenaufwand dieser durch Differentialgleichungen beschriebenen, meist sehr komplexen Modelle, den heutigen Motorsteuerungen nicht leisten können. Durch die Beschreibung der im Katalysator ablaufenden physikalischen und chemischen Vorgänge erhält man jedoch eine sehr viel genauere Modellierung als bei den zuvor beschriebenen Ansätzen, welche auch dynamisches Verhalten abzubilden vermag. Auch ist ein einmal gefundenes funktionierendes Modell allgemein gültig und kann durch Parametrierung leicht auf andere Katalysatortypen angepasst werden (s. Tabelle 5.1). Die Parametrierung besteht dabei überwiegend aus der Anpassung physikalischer und geometrischer Parameter [67].

Tabelle 5.1: Gewichtung der Vor-/ und Nachteile der vorgestellten Modelltypen (+ hoch/- niedrig)

Modell	Allgemeingültigkeit	Rechenaufwand	Bedeutungsaufwand
Kennfeldbasiert	-	-	++
Statistisch	-	+	++
Phänomenologisch	++	++	+

Der Einsatz statistischer Modelle bietet sich an, wenn nur unzureichende Informationen über die im betrachteten System ablaufenden Vorgänge vorliegen oder eine physikalische Modellierung durch die Komplexität des Systems zu unzulässig hohem Rechenaufwand führt [67]. Ein phänomenologisches Modell wird jedoch überwiegend an den Stellen eingesetzt, an denen die genaue Modellierung dynamischer Vorgänge im Vordergrund steht.

Der Einsatz einer modellgesteuerten Regelung birgt immer den Nachteil einer größeren Ungenauigkeit im Vergleich zur Regelung mit Hilfe gemessener Werte. Schwankungen oder fehlerhafte Berechnungen von Einflussparametern haben großen Ein-

fluss auf die Ergebnisrechnung. Im vorliegenden Fall muss vor allem die Inputgröße NO_x -Eingangskonzentration als besonders kritisch betrachtet werden, die sich unter anderem aufgrund von Serienstreuungen, Laufzeit und Luftfeuchtigkeit verändern kann. In der Motorsteuerung wird sie anhand verschiedener motorischer Parameter und der Umgebungstemperatur aus einem NO_x -Rohemissionsmodell berechnet. Treten in der Berechnung dieses Modells bereits Ungenauigkeiten durch nicht berücksichtigte Einflüsse auf, liefert das folgende NO_x -Speicherkatalysatormodell entsprechend fehlerbehaftete Ergebnisse.

Kapitel 6

Experimentelle Untersuchungen

6.1 Messungen am Motorprüfstand

Um einer praxisnahen Entwicklung und Anwendung möglichst nahe zu kommen, basieren die in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modelle auf den Realdaten von NO_x -Speicherkatalysatoren im Abgasstrang verschiedener benzindirekteinspritzender Ottomotoren am Motorprüfstand. Motoren, Katalysatoren, Konstruktion der Abgasanlage und Motorsteuerungssoftware entsprachen dabei einem seriennahen Entwicklungsstand. Gemessen wurde auf einem Stationärprüfstand B350S, der mit einem TMT-Prüfstandsautomatisierungssystem und einer Wirbelstrombremse ausgerüstet ist.

6.1.1 Versuchsträger - Motor und Abgassystem

Die Messreihen zur Datenbasis der statistischen Modelle wurden an einem Mercedes-Benz 1,8l-Vierzylinder-Reihenmotor mit Benzin-Direkteinspritzung (DE) durchgeführt. Im Zuge der fortschreitenden Entwicklung wurde zu einem Mercedes-Benz 3,5l- Sechszylinder-V-Motor (DE) übergegangen, an dem die Versuche zum phänomenologischen Modell durchgeführt wurden. Beide Motoren verfügen über ein Common-Rail Einspritzsystem und Abgasrückführung (AGR). Die wichtigsten Daten der Motoren können Tabelle 6.1 entnommen werden. Allgemeine Grundlagen zu Brennvorgängen und Aufbau benzindirekteinspritzender Motoren finden sich in der Literatur, z.B. [5],[72],[73],[74],[75].

Tabelle 6.1: Technische Daten der Versuchsmotoren

	Motor M271DE	Motor MXXXDE
Ausführung	Direkteinspritzung	Direkteinspritzung
Zylinder	4 (Reihenmotor)	6 (V-Motor)
Hubraum	1,8 l	3,5 l
Bohrung	82 mm	93 mm
Hub	85 mm	86 mm
Verdichtungsverhältnis	10,5	10,5
Nennleistung	125 kW bei 5300 1/min	-
max. Drehmoment	250 Nm bei 3000-4500 1/min	-
Einspritzdruck	100 bar	200 bar
Abgasrückführung	äußere AGR	äußere AGR

Die Konfiguration des Abgasstrangs wurde unabhängig vom verwendeten Motor beibehalten. Dabei wurde die Katalysatorbox des zu vermessenden NO_x -Speichers jeweils in Unterbodenposition hinter dem motornahen Dreiwegekatalysator installiert. Zur Einstellung verschiedener Temperaturen im Katalysator kamen unterschiedliche Abgasrohrängen zwischen Dreiwegekatalysator und NO_x -Speicher-katalysator sowie ein mobiles Gebläse zum Einsatz. Aufgrund der zweisträngigen Abgasführung des V-Motors wurde hier exemplarisch für beide Bänke im Abgasstrang der rechten Bank gemessen. Im Vergleich zum Reihenmotor mit einsträngiger Abgasführung konnten durchschnittlich geringere NO_x -Rohemissionen und Abgastemperaturen festgestellt werden.

Die vermessenen NO_x -Speicher-katalysatoren haben ein Volumen von 1,9l und bestehen aus zwei unmittelbar hintereinander positionierten Keramik-Monolithen in einer zylinderförmigen Katalysatorbox. Die Messreihen für die Arbeiten am statistischen Modell wurden mit der Beschichtung NSC1 durchgeführt. Das phänomenologische Modell basiert auf Messungen des Speicher-katalysators mit der Beschichtung NSC2, wobei sich diese nur im Edelmetallgehalt von NSC1 unterscheidet. Die wesentlichen Daten der Katalysatoren sind in Tabelle 6.2 ersichtlich.

Neben dem serienmäßigen Temperatur- und NO_x -Sensor sowie den Regel-Lambda-sonden ist jeder Abgasstrang mit zusätzlichen Messstellen für Temperaturmessungen durch Thermoelemente und Messungen des Luftverhältnisses durch Lambda-

Tabelle 6.2: Kenndaten der verwendeten NO_x -Speicherkatalysatoren

Beschichtung	NSC1	NSC2
Zelldichte [cells per square inch]	600 cpsi	600 cpsi
Wandstärke	3,5 mil (0,35 mm)	3,5 mil (0,35 mm)
Größe	2x(104x114 mm ²)	2x(104x114 mm ²)
Edelmetallgehalt	3,99 g/l	3,54 g/l
Edelmetallverhältnis (Pt:Pd:Rh)	2,76:0,92:0,31	2,45:0,82:0,27
NO_x -Speicherkomponente	Bariumoxid	Bariumoxid

sonden ausgerüstet. Zur Messung der Abgaszusammensetzung sind in allen Versuchen vor und nach dem NO_x -Speicherkatalysator Gasentnahmestellen angebracht. In den Versuchen zum phänomenologischen Modell befinden sich zusätzliche Gasentnahmestellen in beiden Monolithen des Katalysators. Die Positionen der Mess- und Entnahmestellen zeigt Abbildung 6.1.

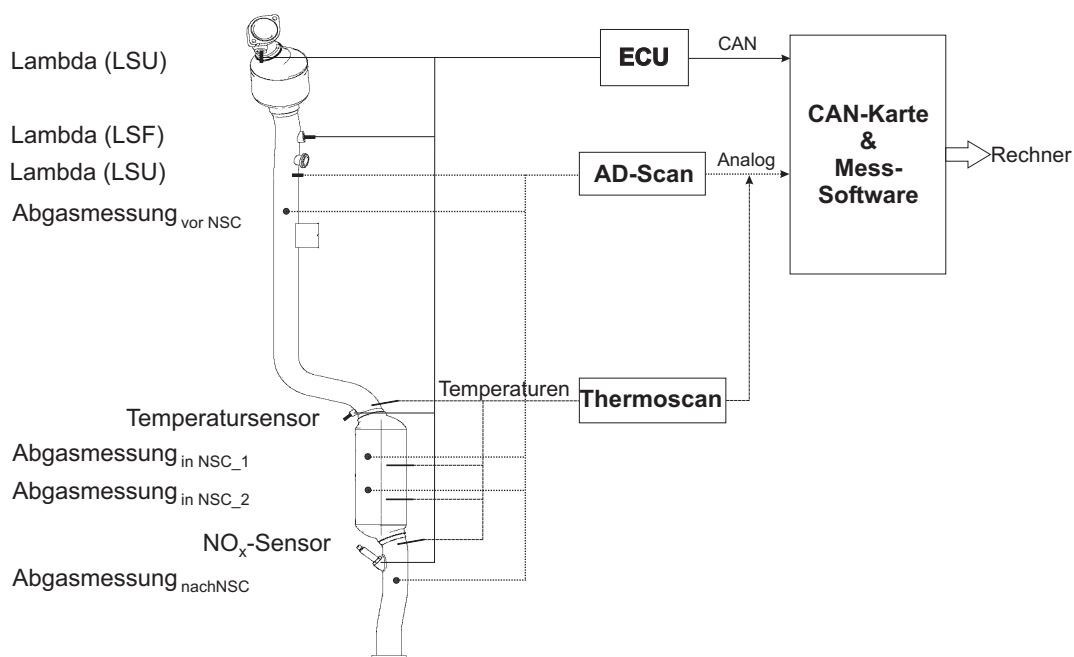


Abbildung 6.1: Abgasstrang mit Messstellen und Messdatenerfassung

6.1.2 Messtechnik

Alle relevanten Daten aus der Motorsteuerung sowie die Signale der Regelsonden (Lambda-Sonden, NO_x -Sensor, Temperatursensor) können über das CAN-Bus-System der Motorsteuerung abgegriffen werden. Die Messdaten der Abgasanalysatoren und die Signale der Thermoelemente sowie der Zusatzsonden werden über Analogeingänge mit den Daten der Motorsteuerung im Messrechner zusammengeführt.

Zur Messung der Abgaskonzentration ist der Prüfstand mit zwei stationären Abgasanalysatoren der Fa. Horiba (MEXA 7500) ausgestattet, welche mit den in Tabelle 6.3 aufgeführten Verfahren arbeiten. Eine genaue Beschreibung der Verfahren wird z.B. in [76] gegeben. Um Kondensationen zu vermeiden wird das Abgas über geregelt beheizte Messgasleitungen der Messgasaufbereitung und Analyse zugeführt.

Tabelle 6.3: Messverfahren der Abgasanalyse

Komponente	Messverfahren
CO_2 , CO	NDIR (Nicht-Dispersive-Infrarot-Spektroskopie)
HC	FID (Flammen-Ionisations-Detektor)
NO_x	CLD (Chemolumineszenz-Detektor)
O_2	Magnetomechanischer Sauerstoffanalysator

6.1.3 Versuchsdurchführung

Die zu vermessenden Betriebspunkte wurden so ausgewählt, dass eine Aussage über den gesamten zur Verfügung stehenden Drehzahl/Last-Bereich, in dem Schichtbetrieb möglich ist, gewährleistet wurde. Die Messungen der Einflussgrößen des statistischen Modells basieren auf einem auf das Modell abgestimmten DoE-Versuchsplan (s. Kapitel 7.3.1). Die Variation der Einflussgrößen NO_x -Konzentration vor NO_x -Speicherkatalysator, Temperatur und Luftmassenstrom erfolgte über Änderungen von Last und Drehzahl am Motor. Zusätzlich konnte die Temperatur im NO_x -Speicherkatalysator, unabhängig vom jeweils eingestellten Betriebspunkt, über die Länge des Abgasrohrs und die Zuschaltung des Gebläses variiert werden.

Alle Messungen wurden mit schwefelarmen ($\leq 10\text{ppm}$) Super Plus Kraftstoff durchgeführt. Desulfatisierungen wurden trotz des niedrigen Schwefelgehalts regelmäßig

durchgeführt um mögliche Einflüsse durch eine Schwefelvergiftung im Katalysator ausschließen zu können.

Alle frischen Abgasanlagen wurden vor Beginn der Messungen am Motorprüfstand bei einem Luftverhältnis von $\lambda = 1$ und einer Temperatur von 650°C im NO_x -Speicherkatalysator vier Stunden lang konditioniert. Danach wurde eine der Anlagen mit einem Alterungszyklus definiert gealtert. An allen Anlagen wurden sowohl manuell gesteuerte als auch sensorgeregelte Einspeicherzyklen und Volllaufkurven gemessen.

6.1.3.1 Alterungszyklus

Mit einem definierten Alterungszyklus wird eine thermische Schädigung des NO_x -Speicherkatalysators in kurzer Zeit angestrebt. Hierzu wird die Abgasanlage nach der Konditionierung 32 Stunden bei einem Luftverhältnis von $\lambda = 1$ am Motorprüfstand gealtert. Die Temperatur im NO_x -Speicherkatalysator liegt dabei im Bereich der Hochtemperaturschädigung $>800^\circ\text{C}$. Zusätzlich wird die Alterung durch zwischenzeitliche Wechsel zu sauerstoffüberschüssiger Atmosphäre anhand periodisch wiederkehrender Schubphasen beschleunigt (vgl. Kapitel 4.2.5). Nach erfolgter Alterung wurde die maximale Speicherkapazität des Katalysators mittels Messungen von NO_x -Speicher-Durchbruchkurven ermittelt. Die erwartete starke Verminderung der NO_x -Speicherkapazität im Vergleich zum Frischzustand gibt Tabelle 6.4 wieder.

Tabelle 6.4: Berechnete NO_x -Speicherkapazitäten verschiedener Katalysatortemperaturen im frischen und gealterten Katalysatorzustand

	240°C	360°C	390°C	430°C
Speicherkapazität, frisch [kg/m^3]	2,15	2,23	1,51	1,35
Speicherkapazität, gealtert [kg/m^3]	0,03	1,10	0,76	0,74

6.1.3.2 Sauerstoffspeicherzyklus

Dieser so genannte Lambda-Sweep-Test wird im allgemeinen bei Messungen zur Beurteilung der Konvertierungsfähigkeit von Dreiwegekatalysatoren eingesetzt. In der

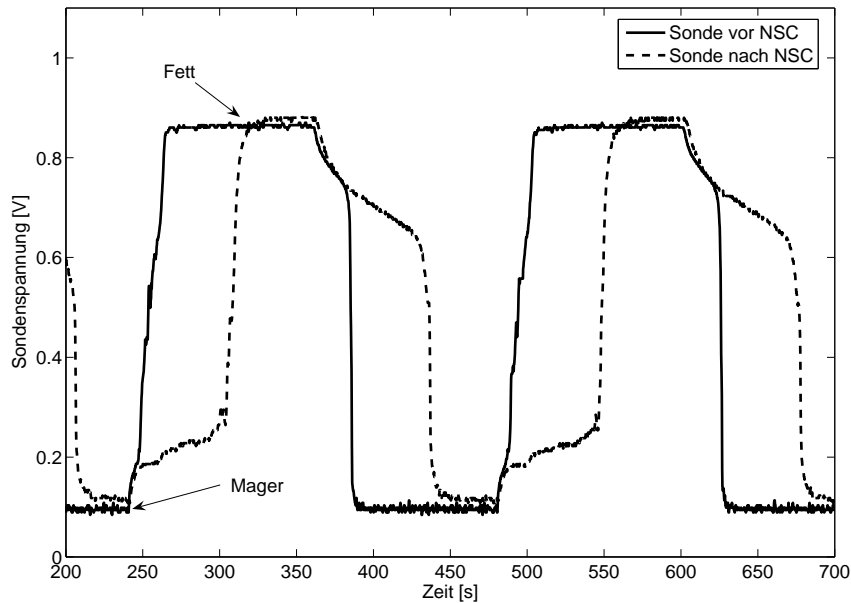
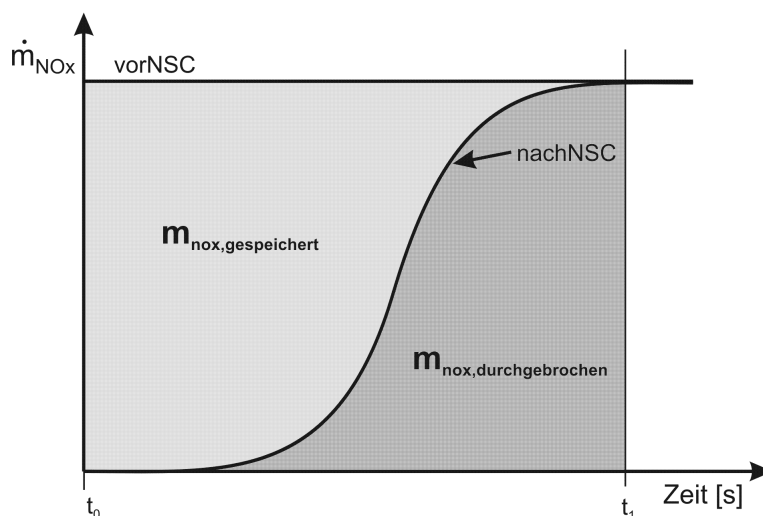


Abbildung 6.2: Verlauf der Messsondenspannungen vor und nach NO_x -Speicher-katalysator während einer Sauerstoffspeicherzyklus Messung

vorliegenden Arbeit wurde dieses Verfahren für Untersuchungen des Sauerstoffspeichers zur Bestimmung des Alterungszustandes des NO_x -Speicher-katalysators modifiziert und getestet. Der Zyklus besteht aus einem kontinuierlichen Wechsel des Luftverhältnisses von leicht mageren ($\lambda = 1.03$) zu leicht fetten Verhältnissen ($\lambda = 0.97$) bei gleich bleibendem Betriebspunkt (s. Abbildung 6.2). Vermessen wurden die sich ergebenden Zeitintervalle zwischen dem Sprung der Lambdasondenspannung vor und dem des Lambdasondensignal des NO_x -Sensors hinter NO_x -Speicher-katalysator. Die Zeitverzögerung bis zur Reaktion des hinteren Sensors auf einen Wechsel des Luftverhältnisses vor dem Katalysator gibt Auskunft über den aktuellen Zustand des Sauerstoff- und NO_x -Speichers.

6.1.3.3 NO_x -Speicher-Durchbruchkurve

Mit Hilfe der NO_x -Speicher-Durchbruchkurven lässt sich die maximale Speicherkapazität des Katalysators ermitteln. Als Durchbruchkurve gilt in der vorliegenden Arbeit ein Einspeicherzyklus im Magerbetrieb, bei dem der NO_x -Speicher gesättigt wird, d.h. nahezu alle Speicherplätze werden belegt. Von einer vollständigen Belegung kann ausgegangen werden, wenn die NO_x -Konzentration hinter dem Kataly-


 Abbildung 6.3: Graphische Darstellung der NO_x -Massen in der Durchbruchkurve

sator der NO_x -Eingangskonzentration entspricht. Über das in Abbildung 6.3 dargestellte Flächenintegral zwischen den berechneten Massenströmen lässt sich die in diesem Zyklus eingespeicherte Menge an Stickoxiden als NO_2 -Äquivalent berechnen:

$$m_{\text{NO}_x \text{ gespeichert}} = \int_{t_0}^{t_1} \dot{m}_{\text{NO}_x \text{ ein}}(t) dt - \int_{t_0}^{t_1} \dot{m}_{\text{NO}_x \text{ aus}}(t) dt \quad (6.1)$$

mit

\dot{m}_{NO_x}	Massenstrom NO_x
ein	Eintritt Speicherkatalysator
aus	Austritt Speicherkatalysator

Um die maximale Speicherkapazität zuverlässig bestimmen zu können, ist zunächst das vollständige Entleeren des Speichers notwendig. Hierzu ging jeder Messung eine ausreichend lange Fettphase bei einem Luftverhältnis von $\lambda = 0,8$ voraus. In der anschließenden Magerphase wurde das Luftverhältnis über das Drehzahl/Last-abhängige Kennfeld der Motorsteuerung bestimmt. Gemessen wurde jeweils bis zur vollständigen Sättigung des Speichers.

6.1.3.4 NO_x-Speicherzyklus, geregelt

Der NO_x-Speicherzyklus entspricht der tatsächlichen Regelung des Abgassystems im Fahrzeug. Im geregelten Betrieb wird Start und Abbruch einer Regeneration durch den NO_x-Sensor bestimmt. Als Abbruchkriterium der Magerphase gilt das Erreichen eines zuvor definierten Schwellwertes der NO_x-Konzentration hinter NO_x-Speicherkatalysator, bei dessen Überschreitung die gesetzlichen Grenzwerte im Abgastest nicht mehr eingehalten werden können. Als Trigger für den Abbruch der Regeneration dient der Zeitpunkt des Durchbruchs fetten Abgases. Als Detektor diene das Lambdasonden-Signal des NO_x-Sensors.

6.2 Messungen am Synthesegasprüfstand

Zur Überprüfung des Einflusses der Parameter NO_x-Eintrittskonzentration, Temperatur und Raumgeschwindigkeit auf das Speicherverhalten des NO_x-Speicherkatalysators wurden zusätzlich Messungen an einem Synthesegasprüfstand durchgeführt. Gegenüber Messungen auf dem Motorprüfstand ergeben sich folgende Vorteile:

- Exaktes Einstellen von Temperatur, Abgaskonzentration und Raumgeschwindigkeit
- Hoher Freiheitsgrad bei der Variation von Temperatur, Abgaskonzentration und Raumgeschwindigkeit
- Wiederholung von Referenzpunkten unter gleichen Bedingungen möglich
- Nahezu isothermer Reaktor
- Ausschluss von Störgrößen, wie z.B. Umgebungstemperatur, Luftfeuchtigkeit

6.2.1 Versuchsträger - Katalysator

Für die Messungen am Laborprüfstand wurden Katalysatorproben aus seriennahen NO_x-Speicherkatalysator-Monolithen ausgebohrt. Alle verwendeten Proben befanden sich im Frischzustand und waren mit NSC1 beschichtet (s. Tabelle 6.2). Die Probengröße variierte je nach Raumgeschwindigkeit zwischen 1" x 3,79cm und 1,5" x 11,23cm.

6.2.2 Synthesegasprüfstand

Hauptelemente der Synthesegasanlage sind zwei beheizbare Reaktoren, ein Heizer zur Vorwärmung der Gase, Massendurchflussregler zur Einstellung der Abgaskonzentrationen und die Abgasmessanlage (Horiba7100D).

Der Strom der einzelnen Synthesegase wird über die Massendurchflussregler eingestellt und durchfließt, wenn notwendig, zunächst den Vorwärmer, bevor die verschiedenen Gase durch ein vor den Reaktoren angebrachtes Mischgitter vermischt werden. Die Abgasmessanlage misst die Gaszusammensetzung und regelt über die Massendurchflussregler den Gasstrom auf die gewünschten Konzentrationen ein. Das Gas durchströmt die Katalysatorprobe im Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 1920 l/h, wobei die Temperatur unmittelbar nach dem Monolithen durch ein Thermoelement ermittelt wird. Die zweite Linie der Messanlage analysiert die Zusammensetzung des hinter der Probe austretenden Gases.

6.2.3 Versuchsdurchführung

Gemessen wurden NO_x -Speicher-Durchbruchkurven (vgl. Kapitel 4.2.5) bei verschiedenen NO_x -Zulaufkonzentrationen, Temperaturen und Raumgeschwindigkeiten. Der Wechsel zwischen Mager- und Fettphasen erfolgte zeitgesteuert (1000s: $\lambda = 2,00$, 60s: $\lambda = 0,75$).

Die Gaskonzentrationen im Synthesegas wurden den zuvor am Motorprüfstand gemessenen Abgaskonzentrationen angepasst. Die Zusammensetzung des synthetischen Abgases kann Tabelle 6.5 entnommen werden.

Tabelle 6.5: Zusammensetzung synthetisches Abgas

Komponente	Konzentration [%] ($\lambda = 0,75$)	Konzentration [%] ($\lambda = 2,00$)
C_3H_6	0,02	0,003
CO	6	0,002
CO_2	16	8
H_2O	10	10
NO_x	0	variabel
O_2	0,1	11

Kapitel 7

Mathematische Modellierung

7.1 Anforderungen an Modell

Mit Hilfe eines geeigneten Modells der NO_x -Speicherung im Katalysator ist eine bedarfsgerechte und verbrauchsgünstige Betriebsstrategie des NO_x -Speicherkatalysators möglich. Die Aufgabe des Modells liegt vornehmlich in der Ermittlung der durchbrechenden NO_x -Konzentration hinter dem Katalysator als Triggerkriterium für den Abbruch der Magerphase. Je nach Modellaufbau können auch weitere Informationen zum aktuellen Katalysatorzustand, wie z.B. Speicherkapazität und eingespeicherte NO_x -Masse abgerufen werden. Eine Kombination von Modellergebnissen und Lambdasondenmessungen erlaubt zudem eine Diagnose des NO_x -Speicherkatalysators.

Das zur Steuerung des Katalysators verwendete Modell sollte verbrauchsungünstige Regenerationsintervalle vermeiden, d.h. die Regeneration darf nicht zu früh ausgelöst werden. Unerwünscht hohe NO_x -Durchbrüche durch zu spät ausgelöste Regenerationen müssen jedoch ebenfalls verhindert werden. Um beiden Anforderungen gerecht zu werden, muss das Modell eine ausreichend hohe Vorhersagegenauigkeit der durchbrechenden NO_x -Konzentration liefern, so dass verbrauchsungünstige Sicherheitsbedatungen in Form verfrühter Regenerationsauslösungen vermieden werden können.

Im Zielkonflikt zur geforderten Genauigkeit des Modells steht dessen Rechenaufwand. Prinzipiell erfordern hohe Vorhersagegenauigkeiten mitunter sehr aufwendige Modellansätze mit entsprechend langer Rechendauer bzw. hoher erforderlicher Rechenleistung. Im Hinblick auf den echtzeitnahen Einsatz in der Motorsteuerung eines

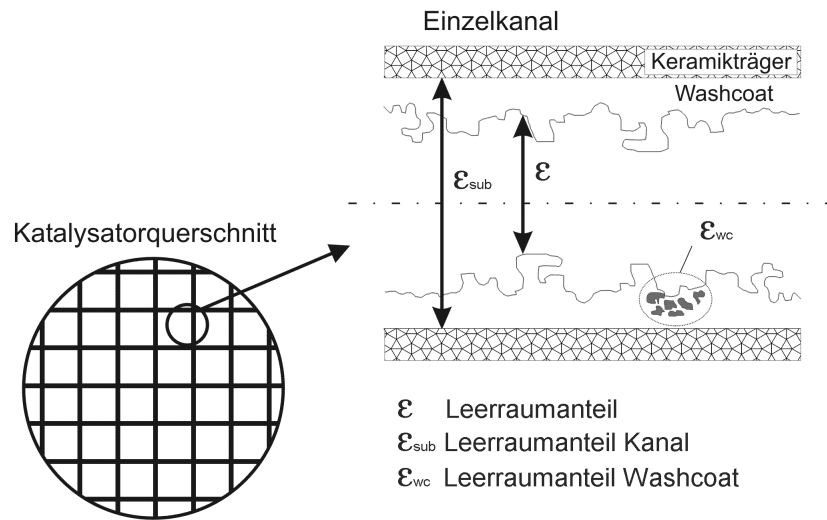


Abbildung 7.1: Skizze Einzelkanal mit Leerraumvolumen

Fahrzeugs müssen solche rechenintensiven komplexen Modelle von vornherein ausgeschlossen werden. Einbußen in der Genauigkeit müssen zugunsten schneller und einfacherer Berechnung in Kauf genommen werden.

Im folgenden werden zwei Modellansätze entwickelt, die potentiell für einen Einsatz im Fahrzeug denkbar wären. Dabei wird in beiden Modellen auf intensive Beschreibungen von physikalischen Transportvorgängen, Strömungsvorgängen und Nebenreaktionen zugunsten einer schnellen Rechengeschwindigkeit verzichtet.

7.2 Phänomenologisches Modell

Als Modellansatz wird eine eindimensionale Betrachtung mit einer einfachen Reaktionskinetik gewählt, die sich auf die Beschreibung der wesentlichen Vorgänge in Washcoat und Speicher beschränkt. Durch eine separate Bilanzierung der Gas- und Feststoffphasen (Washcoat/Speicher) werden die unterschiedlichen Transport- und Speichermechanismen berücksichtigt. Radiale Konzentrationsgradienten sowie mögliche Ungleichverteilungen der Strömung über den Monolithquerschnitt werden vernachlässigt, so dass das Modell auf einen einzelnen repräsentativen Kanal reduziert werden kann (s. Abbildung 7.1).

Das Modell basiert auf einem Dispersionsmodellansatz mit folgenden Annahmen:

- Eindimensionaler Ansatz

- Ideale Gasphase
- Laminare Strömung im Kanal
- Konstante Querschnittsbelastung und konstanter Druck über die Katalysatorlänge
- Stoffwerte in der Gasphase sind temperaturabhängig
- Stoffwerte in der Feststoffphase sind temperaturunabhängig (Ausnahme: Speicherkomponente)
- Einspeicherung der Stickoxide an Barium erfolgt in Form von NO₂ als Nitrat
- Reduktion in der Regenerationsphase über CO
- Makrokinetischer Ansatz: Reaktionsgeschwindigkeitsansätze umfassen Adsorption, Desorption, Porendiffusion und Reaktion

7.2.1 Bilanzgleichungen

Der Bilanzraum erstreckt sich im Einzelkanal über die Gas- und Feststoffphase; wobei der Speicher im Feststoff gesondert betrachtet wird. Abbildung 7.2 zeigt den Bilanzraum und die berücksichtigten Massenbilanzen und Stofftransporte. Mit den zuvor getroffenen Annahmen lässt sich ein System partieller Differentialgleichungen aufstellen, das eine mathematische Beschreibung der physikalischen und chemischen Vorgänge im NO_x-Speicherkatalysator ermöglicht. Es werden jeweils eine Massenbilanz für jede reagierende Gaskomponente in der Gas- und Feststoffphase sowie eine Bilanz der Speicherkomponenten erstellt.

Materialbilanz der Komponente j in der Gasphase

$$\rho_g \varepsilon \frac{\partial w_{j,g}}{\partial t} = -G_z \frac{\partial w_{j,g}}{\partial z} + D_j \rho_g \varepsilon \frac{\partial^2 w_{j,g}}{\partial z^2} - a_v \rho_g \beta_j (w_{j,g} - w_{j,s}) \quad (7.1)$$

für $j = CO, NO_2$

Materialbilanz der Komponente j in der Feststoffphase

$$\rho_g \varepsilon_{wc} (\varepsilon_{sub} - \varepsilon) \frac{\partial w_{j,s}}{\partial t} = a_v \rho_g \beta_j (w_{j,g} - w_{j,s}) + a_v M_j \sum_{i=1}^I \nu_{ij} R_i \quad (7.2)$$

für $j = CO, NO_2$

Materialbilanz des NO_x -Speichers

$$NSC \frac{\partial X_{nsc}}{\partial t} = D_{NO_2} \rho_s (\varepsilon_{sub} - \varepsilon) \frac{\partial^2 X_{nsc}}{\partial z^2} - a_v M_{NO_2} \nu_{NO_2} R_{nsc} \quad (7.3)$$

Mit

a_v	spez. geometrische Oberfläche
D_j	Diffusionskoeffizient Komponente j
G_z	Querschnittsbelastung
M_j	Molmasse Komponente j
NSC	Maximale NO_x – Speicherkapazität
R_j	Reaktionsgeschwindigkeit Komponente j
R_{nsc}	Reaktionsgeschwindigkeit Speicher
t	Zeit
w_j	Massenanteil Komponente j
X_{nsc}	Beladungsgrad NO_x – Speicherkatalysator
z	Ortskoordinate
β_j	Stoffübergangskoeffizient Komponente j
ϵ	Leerraumanteil
ϵ_{wc}	Leerraumanteil Washcoat
ϵ_{sub}	Leerraumanteil Kanal
ν_j	Stöchiometrischer Koeffizient Komponente j
ρ	Dichte

Index $_g$ steht für die Gasphase, Index $_s$ für die Feststoffphase.

Es gelten die folgenden Randbedingungen nach Danckwert:

$$G_z w_{j,g} |_{ein} = G_z w_{j,g} |_{z=0} - \varepsilon D_j \rho_g \frac{\partial w_{j,g}}{\partial z} |_{z=0}, \quad \frac{\partial w_{j,g}}{\partial z} |_{z=L} = 0 \quad (7.4)$$

$$\frac{\partial X_{nsc}}{\partial z} |_{z=0} = \frac{\partial X_{nsc}}{\partial z} |_{z=L} = 0 \quad (7.5)$$

Mit $L = \text{Länge } NO_x - \text{Speicherkatalysator}$.

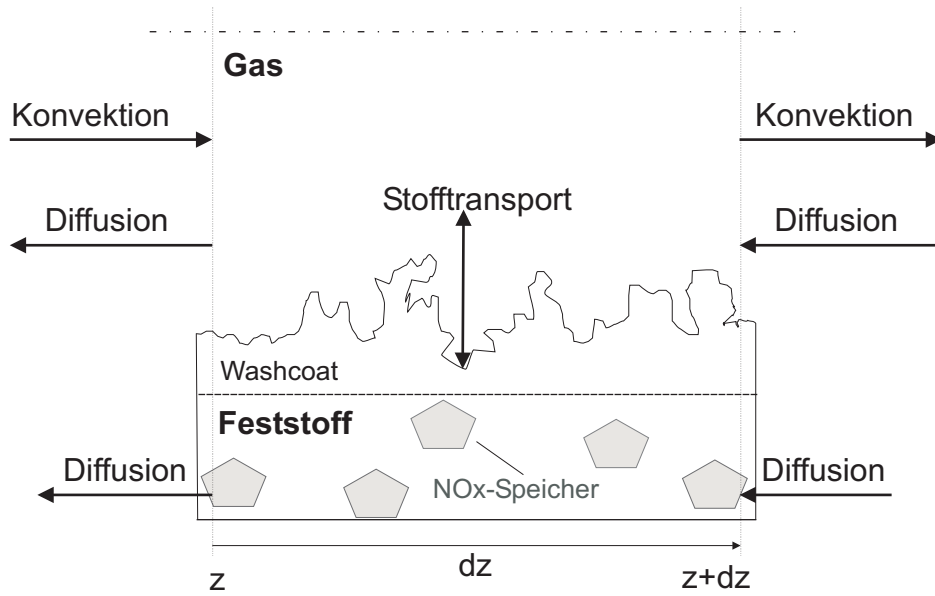


Abbildung 7.2: Bilanzierung Einzelkanalmodell

7.2.2 Transportgrößen

Die Stoffübergangskoeffizienten β_j werden wie folgt über die Sherwoodzahl ermittelt (Gleichung (7.6)):

$$\beta_j = \frac{Sh D_j}{d_h} \quad (7.6)$$

Mit d_h *hydraulischer Durchmesser*.

Die Länge L des Katalysatorkanals ist im Verhältnis zum hydraulischen Durchmesser sehr groß, so dass eine vollständig ausgebildete Laminarströmung angenommen werden kann. In Analogie zum Wärmeübergang ergibt sich die Sherwoodzahl somit nach Gnielinski [77] (Gleichung (7.7)):

$$Sh = 3,66 \quad \text{für kleine Werte von } \frac{Re Pr d_h}{L} \quad (7.7)$$

Die Diffusionskoeffizienten für den inneren und äußeren Stofftransport von NO_2 sind der Arbeit von Crocoll [78] entnommen. Der Diffusionskoeffizient für CO wird nach

Fuller et al. für Gasgemische bei niedrigen Drücken nach Gleichung (7.8) berechnet [77][79]. Dabei wird das Abgas als Stickstoff angenommen.

$$D_{N_2/CO} = \frac{10^{-3} T_g^{1,75} \left(\frac{M_{N_2} + M_{CO}}{M_{N_2} M_{CO}} \right)^{\frac{1}{2}} 1,013}{p (\nu_{N_2}^{\frac{1}{3}} + \nu_{CO}^{\frac{1}{3}})^2} \quad (7.8)$$

Mit

p *Druck*

T *Temperatur in °C*

ν *spez. Volumen*

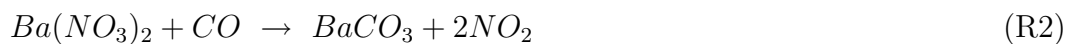
7.2.3 Reaktionen

Um der Forderung eines einfachen und rechenextensiven Modells Rechnung zu tragen, werden nur die elementaren Reaktionsgleichungen berücksichtigt. Das Modell umfasst in einem ersten Schritt zunächst die Speicherreaktion der Stickoxide an Barium in überstöchiometrischer Atmosphäre nach Gleichung (R1) mit dem Ziel einer möglichst genauen Beschreibung der Stickoxidkonzentration in der Gasphase. Im zweiten Schritt erfolgt dann die Erweiterung des Modells um die Regenerationsphase in understöchiometrischen Betrieb mit der Freisetzung und Umsetzung der desorbierten Stickoxide nach Gleichungen (R2) und (R3). Aufgrund der gegenüber den Reduktionsmitteln HC und H_2 bevorzugten Reaktion mit NO_2 wird ausschließlich CO als Reduktionsmittel berücksichtigt[31][50].

Speicherung von NO_2 bei $\lambda > 1$:



Speicherregeneration durch CO bei $\lambda < 1$:



Reduktion von NO_2 durch CO bei $\lambda < 1$:



Für die Beschreibung der Reaktionskinetik wird ein einfacher formalkinetischer Potenzansatz gewählt, der sich für das zugrunde gelegte Reaktionssystem als ausreichend erwiesen hat. Die NO_x -Speicher-Reaktionsgeschwindigkeit wird vereinfacht über den aktuellen Beladungsgrad X_{nsc} (Definition 7.9) modelliert.

$$\text{Definition Beladungsgrad } X_{nsc} = \frac{\text{belegter Speicher}}{\text{Speicher}_{\text{gesamt}}} \quad (7.9)$$

Dabei ist die Geschwindigkeit proportional zum Anteil der freien Speicherplätze $(1 - X_{nsc})$ bei der Speicherung bzw. zum Anteil der belegten Plätze X_{nsc} bei der Regeneration. Die Speicherung und Speicherregeneration können in einer gemeinsamen Reaktionsrate R_{nsc} für den Speicher zusammengefasst werden.

$$R_1 = k_{nsc1}(T)(1 - X_{nsc})^\alpha c_{\text{NO}_2}^\beta \quad (7.10)$$

$$R_2 = k_{nsc2}(T)(X_{nsc})^\alpha c_{\text{CO}}^\beta \quad (7.11)$$

$$R_3 = k_{\text{CO}}(T) c_{\text{NO}_2}^\alpha c_{\text{CO}}^\beta \quad (7.12)$$

$$R_{nsc} = R_1 - R_2 \quad (7.13)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_i(T)$ werden über einen erweiterten Arrheniusansatz nach Gleichung (7.14) berechnet.

$$k_i(T) = k_{0,i} \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (7.14)$$

Mit

E Aktivierungsenergie

$k_{0,i}$ Stoßfaktor

R Allgemeine Gaskonstante

T_0 Bezugstemperatur

7.2.4 Modellierung der Speicherphase

Das zuvor erläuterte Modell wird anhand von Messungen der Durchbruchkurven parametrisiert. Da die Speicherphase mit den charakteristischen NO_x -Durchbrüchen

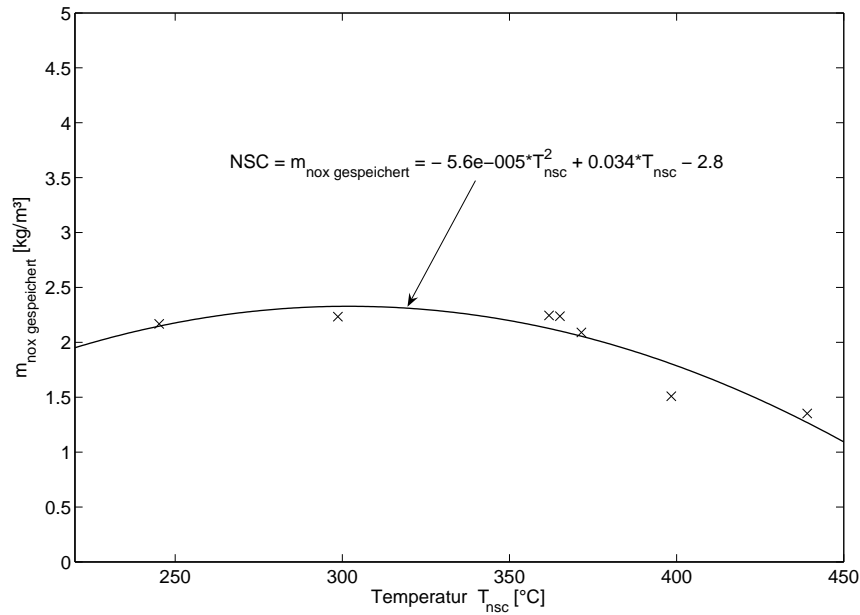


Abbildung 7.3: Funktionaler Zusammenhang zwischen maximaler NO_x-Speicherkapazität und Katalysatortemperatur (Katalysatorzustand: frisch)

das wichtigste Triggerkriterium für eine modellgesteuerte Betriebsstrategie des NO_x-Speicherkatalysators liefert, wird diese zunächst mit dem Ziel einer möglichst genauen Simulation der NO_x-Gaskonzentration separat modelliert.

Eingangsgrößen für das Modell der Speicherphase sind die NO_x-Konzentration vor und die mittlere Temperatur im NO_x-Speicherkatalysator sowie der Abgasmassenstrom. Für die Simulation werden die gemessenen Werte von Konzentration und Temperatur verwendet, den Wert des Abgasmassenstroms liefert die Motorsteuerung. In einer späteren Anwendung im Fahrzeug können NO_x-Konzentration und Katalysatortemperatur den entsprechenden NO_x-Rohemissions- und Temperaturmodellen in der Motorsteuerung entnommen werden. Die Konzentration von CO im Eintritt des NO_x-Speicherkatalysators ist während der Speicherphase praktisch null, so dass auf eine Bilanzierung verzichtet werden kann.

Die Annahme einer konstanten maximalen Speicherkapazität ist aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit des Speichervorgangs nicht zulässig. Das Modell wird deshalb um eine temperaturabhängige Speicherkapazitätsfunktion (Abbildung 7.3) erweitert. Die Funktion basiert auf den aus Durchbruchkurven des Versuchskatalysators berechneten eingespeicherten NO_x-Massen. Sie ist nicht allgemein gültig und

muss bei Änderung des Katalysatortyps oder der Beschichtungszusammensetzung einmalig neu bestimmt werden. Bei einer Integration des Modells in die Motorsteuerung kann alternativ zur Kennlinie auch ein zweidimensionales Kennfeld hinterlegt werden, aus dem die aktuelle Speicherkapazität durch Interpolation bestimmt werden kann.

7.2.4.1 Simulationsergebnisse frischer Katalysator

Die Simulation des Beladungszustandes des Speichers liefert das erwartete und durch Messungen bestätigte Ergebnis (Abbildungen 7.4 und 7.5). Der Speicher im Frontteil des Katalysators wird unmittelbar bis zur Sättigung gefüllt. Mit der zunehmenden Sättigung der vorderen Katalysatorpartie verlagert sich die Speicherung gleichmäßig durch den Monolithen bis es hinter dem Katalysator zum typischen Durchbruchverlauf kommt. Analog zur Beladung verhält sich die gemessene NO_x -Konzentration im Abgas (Abbildung 7.5). Erkennbar ist hier das frühe Ansteigen der Konzentration im vorderen Katalysatorteil durch das zunehmende Fehlen freier Speicherplätze. Auch hier ist der für Adsorptionsvorgänge charakteristische Verlauf gut erkennbar.

Der Vergleich von Messungen und Simulation der NO_x -Gaskonzentration erreicht sowohl bei optimaler Betriebstemperatur als auch bei höheren Temperaturen gute Ergebnisse. Abbildungen 7.6 und 7.7 zeigen exemplarisch Messungen und Simulationen der NO_x -Konzentration im und hinter NO_x -Speicherkatalysator in zwei Betriebspunkten, die durch unterschiedliche Temperaturen und Abgasmassenströme charakterisiert sind. Es ergeben sich sehr gute Übereinstimmungen der modellierten NO_x -Konzentration zu den Messwerten hinter dem Katalysator. Die für eine modellgesteuerte Regeneration nicht relevanten NO_x -Konzentrationen der Simulation innerhalb des Speicherkatalysators weichen, wie im Beispiel der mittleren Messstelle in Abbildung 7.7, mitunter von den gemessenen Werten ab. Ursache hierfür ist zum einen die Annahme eines isothermen Reaktors, zum anderen die Position der Messstellen im Katalysator.

Im Gegensatz zur isothermen Modellannahme kann nach jeder Umschaltung von unter- auf überstöchiometrischen Betrieb eine kurzzeitige Temperaturerhöhung im Katalysator beobachtet werden, die auf einem durch den Luftverhältniswechsel von Fett auf Mager kurzfristig heißerem Abgas beruht. Dabei wird die Frontpartie des

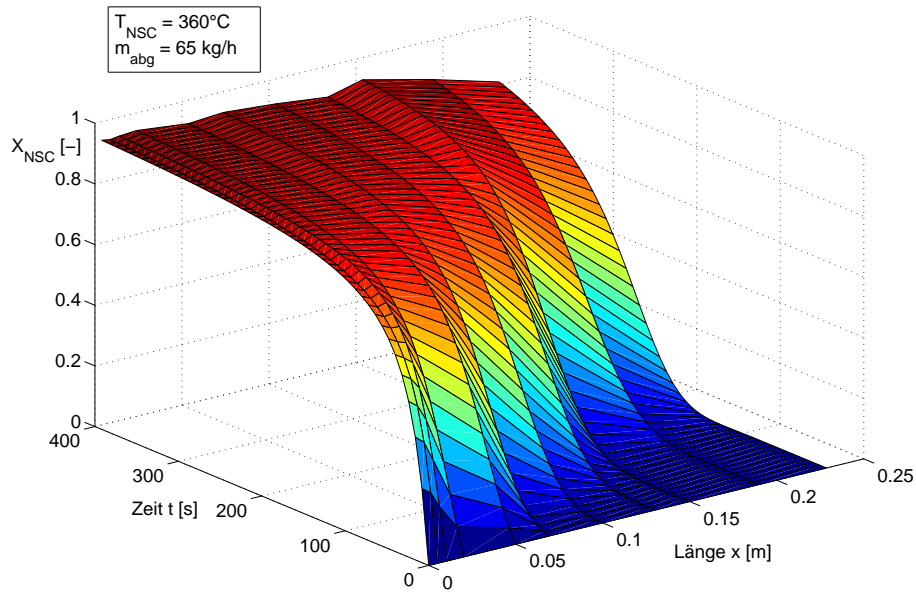


Abbildung 7.4: Simulation des örtlichen und zeitlichen Verlaufs der NO_x -Beladung im NO_x -Speicherkatalysator während einer Einspeicherphase (Katalysatorzustand: frisch)

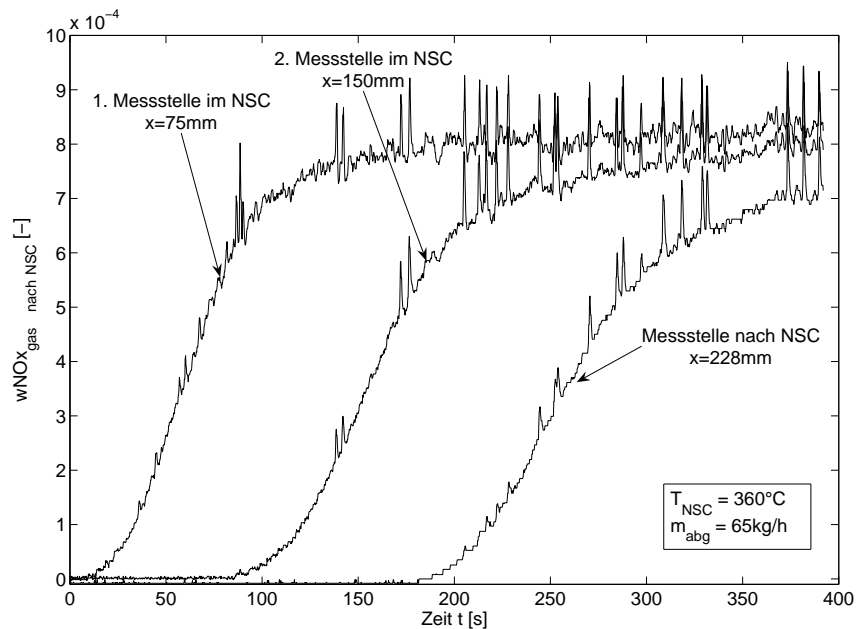


Abbildung 7.5: Messung der NO_x -Gaskonzentration im und hinter NO_x -Speicherkatalysator während einer Einspeicherphase (Volllaufkurve)

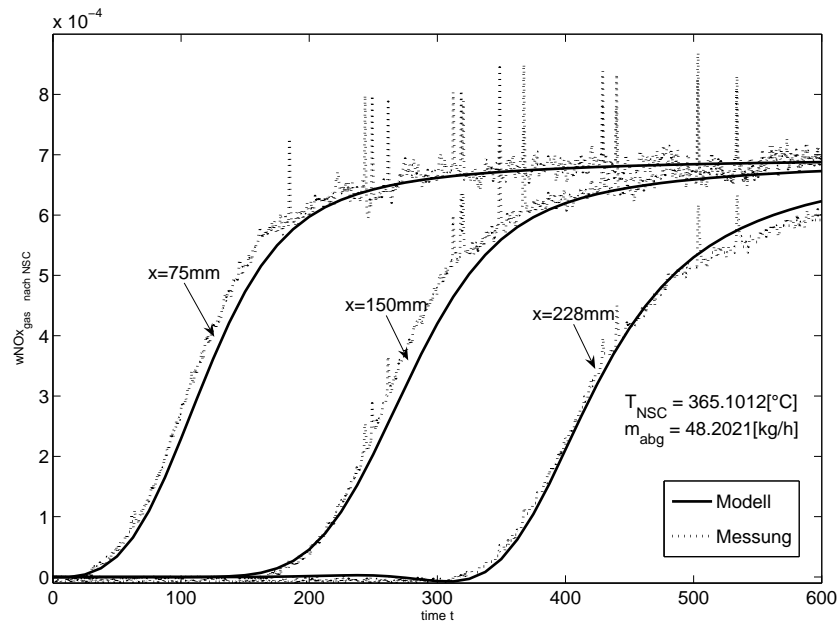


Abbildung 7.6: Vergleich Messung und Simulation der NO_x-Gaskonzentration im und hinter dem Katalysator (mittlere Katalysatortemperatur 365°C)

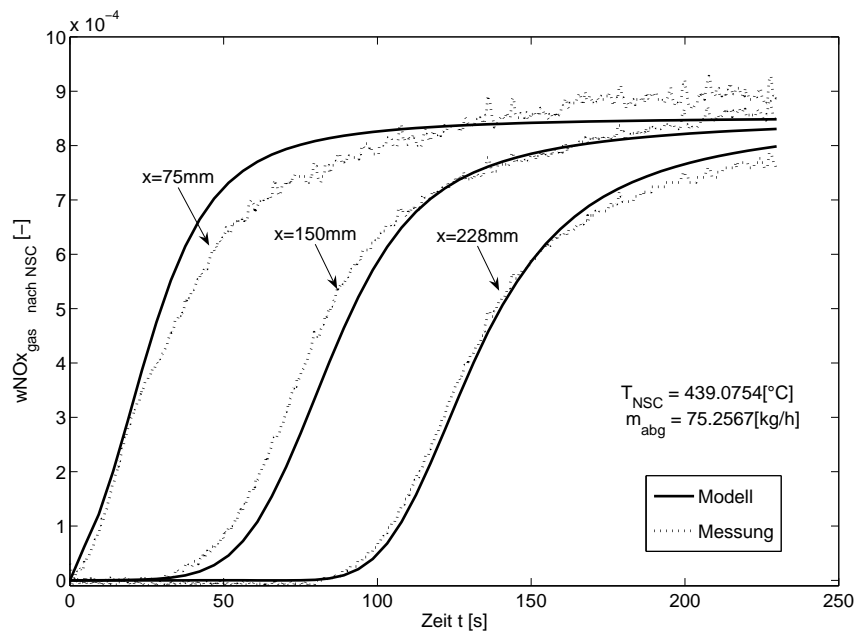


Abbildung 7.7: Vergleich Messung und Simulation der NO_x-Gaskonzentration im und hinter dem Katalysator (mittlere Katalysatortemperatur 440°C)

NO_x -Speicherkatalysators am stärksten von der mit dem Abgasstrom transportierten Wärmewelle erfasst. Im vorderen Teil des Katalysators kann somit die stärkste Temperaturerhöhung beobachtet werden, deren Höhe vom jeweils vorgegebenen Luftverhältnis abhängt und auf der Länge des Katalysators zunehmend geringer wird. Durch die an dieser Stelle stark von der gemittelten Katalysatortemperatur abweichende Temperatur erfolgt der Durchbruch von NO_x , gerade bei Temperaturen die über dem optimalen Betriebsbereich liegen, früher als im Modell berechnet. Mit zunehmender Dauer der Speicherphase wird die Wärme mit Hilfe des im überstöchiometrischen Betrieb kälteren Abgases durch den Katalysator transportiert, der dadurch in kurzer Zeit wieder abkühlt.

Abweichungen zwischen modellierter und gemessener NO_x -Konzentration können auch auf die Position der Messstellen im Katalysator zurückgeführt werden. Aus Gründen der Monolithstabilität sind die Abgasentnahmerohre senkrecht zur Strömungsrichtung in Bohrungen angebracht, deren Tiefe nur ca. 40mm in den Monolithen hineinragt. Eine Messung über den gesamten Monolithquerschnitt bzw. eine Aussage über die Zusammensetzung des Abgasvolumens über dem Querschnitt an dieser Stelle ist somit nicht möglich. Trotzdem wird aufgrund der gleichmäßigen Verteilung des Abgasstroms durch den trichterförmigen Katalysatorzulauf von einem repräsentativen Messprobenvolumen ausgegangen und geringe Abweichungen in Kauf genommen.

Der untere Temperaturbereich zwischen 220 und 250°C ist gekennzeichnet durch die kinetische Hemmung der NO_2 -Bildungsreaktion. Betrachtet man die Verläufe der gemessenen NO_x -Konzentration bei einer mittleren Katalysatortemperatur von 245°C in Abbildung 7.8, erkennt man eine Abnahme der NO_x -Sättigungskonzentration über der Katalysatorlänge. Da die Stickoxidverbindungen nur in Form des Gesamt-Stickoxids (NO/NO_2) gemessen wurden, kann keine mit Messwerten bewiesene Aussage über die Reaktionen des fehlenden Stickoxidanteils gemacht werden. Als sehr wahrscheinlich wird die in der Literatur häufig erwähnte Umsetzung von NO zu N_2O angesehen (vgl. Kapitel 4.2.1). Die Abnahme der NO_x -Konzentration über die Katalysatorlänge erklärt sich mit obiger Annahme durch eine zunehmende Umsetzung von NO zu N_2O mit zunehmender Verweilzeit im Katalysator. Da die N_2O -Bildung im vorliegenden Modell unberücksichtigt bleibt, ergeben sich hier entsprechende Abweichungen zwischen Modell und Messungen, die besonders im Sättigungsbereich der Durchbruchkurve sehr groß sind. Da dieser Bereich jedoch im realen Fahrbetrieb aufgrund der hohen Stickoxidemissionen nie zugelassen wird,

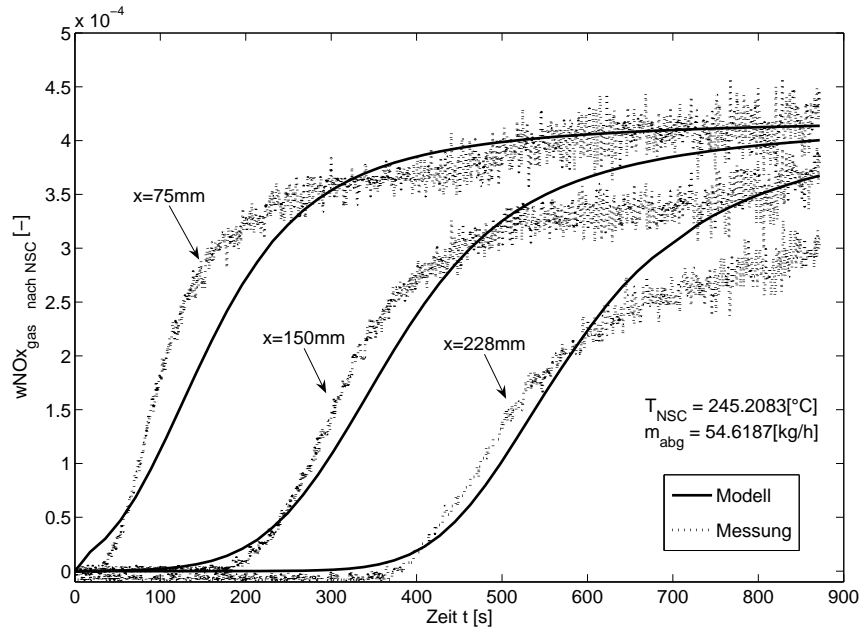


Abbildung 7.8: Vergleich Messung und Simulation der NO_x -Gaskonzentration im und hinter dem Katalysator (mittlere Katalysatortemperatur 245°C)

können die Abweichungen im Hinblick auf eine modellgesteuerte Regelung des NO_x -Speicher-katalysators vernachlässigt werden.

7.2.4.2 Simulationsergebnisse gealterter Katalysator

Zur Simulation der Speicherphase in gealterten Katalysatoren werden die Parameter mit Ausnahme der maximalen NO_x -Speicherkapazität NSC aus dem vorherigen Modellansatz übernommen. Die Speicherkapazität wird wie in Abschnitt 7.2.4 dargestellt am gealterten NO_x -Speicher-katalysator bestimmt. Der Stoßfaktor der Speicherreaktion wird an den Alterungszustand adaptiert. Zuvor wurde nach der in Abschnitt 6.1.3.1 beschriebenen Methode am Prüfstand thermisch gealtert. Verglichen werden wiederum Simulationsergebnisse und Messungen von Durchbruchkurven. Auf die Darstellung der ersten Messstelle im Katalysator wird wegen fehlerhafter Messwerte dieser Messreihe verzichtet.

Der stark gealterte NO_x -Speicher wird vom Modell sehr gut anhand der zeitlichen und örtlichen NO_x -Beladung in Abbildung 7.9 wiedergegeben. Bei annähernd gleicher Temperatur und Abgasmassenstrom zeigt sich, dass die Speichersättigung nach

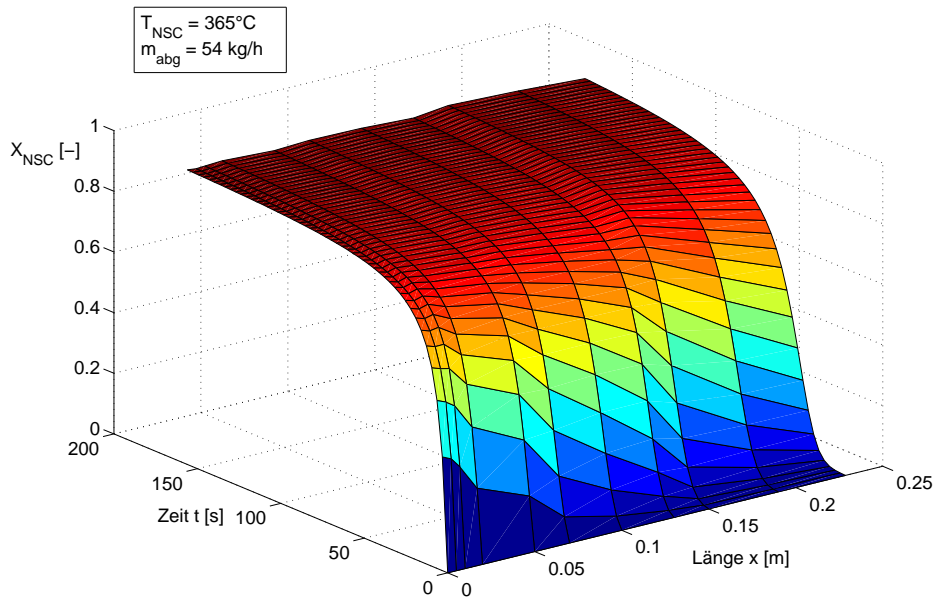


Abbildung 7.9: Simulation des örtlichen und zeitlichen Verlaufs der NO_x -Beladung im NO_x -Speicherkatalysator während einer Einspeicherphase (Katalysatorzustand: gealtert)

ca. 100 s über der gesamten Katalysatorlänge um den Faktor vier schneller erreicht ist als im Frischzustand (vgl. Abbildung 7.4). Messungen der NO_x -Gaskonzentration hinter dem Katalysator bestätigen den vom Modell errechneten Verlauf (s. Abbildungen 7.10 und 7.11).

Simulation und Messung der Durchbruchkurven am gealterten Katalysator stimmen gut überein. Wie schon bei der Simulation am frischen Katalysator im vorangegangenen Abschnitt treten auch hier geringfügige Abweichungen der Modelldaten auf, die auf die bereits in Abschnitt 7.2.4.1 erwähnten Annahmen und Abweichungen zurückzuführen sind.

Das Modell berücksichtigt die Alterung über die zustandsspezifische Speicherkapazitätskennlinie. Die Ergebnisse der Simulation bestätigen damit indirekt die in Kapitel 4.2.5 beschriebenen Alterungsmechanismen auf den NO_x -Speicherkatalysator. Die am gealterten Katalysator ermittelten temperaturabhängigen Speicherkapazitäten sind zwischen 50 und 80% geringer als im Frischzustand. Da eine Schwefelvergiftung durch regelmäßiges Desulfatieren ausgeschlossen werden kann, deutet der starke Verlust an Speicherplätzen auf eine Reaktion der Speicherkomponenten

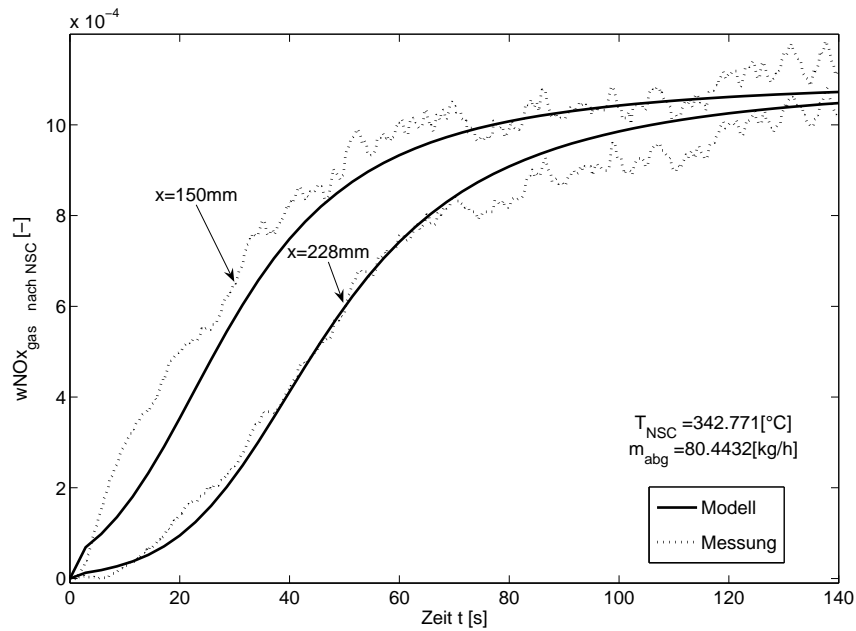


Abbildung 7.10: Vergleich Messung und Simulation der NO_x-Gaskonzentration im und hinter dem Katalysator (mittlere Katalysatortemperatur 340°C)

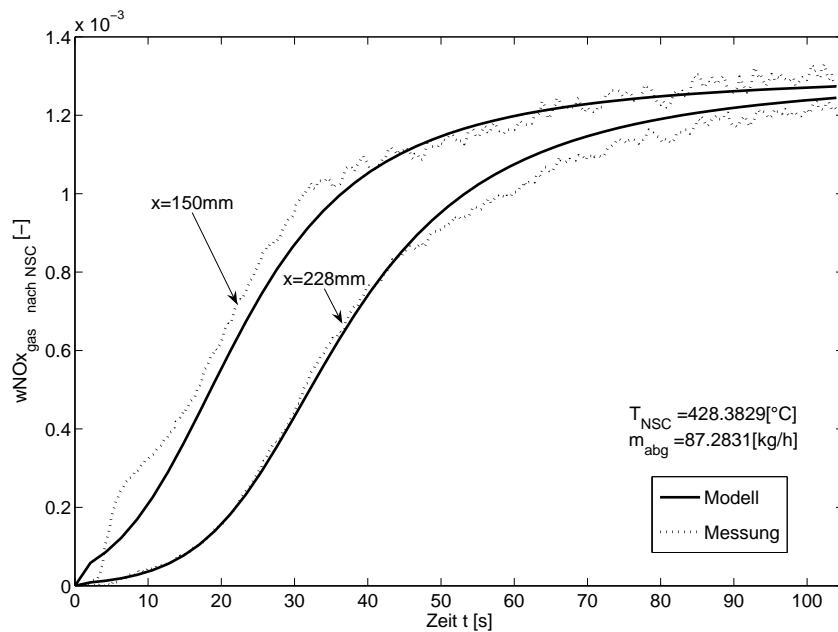


Abbildung 7.11: Vergleich Messung und Simulation der NO_x-Gaskonzentration im und hinter dem Katalysator (mittlere Katalysatortemperatur 430°C)

mit Substanzen des Washcoates oder des Trägers hin.

7.2.5 Modellierung der Regenerationsphase

Eine Erweiterung des Speichermodells um die Regenerationsphase liefert zusätzliche Informationen über die während eines Zyklus gesamt emittierte NO_x -Masse sowie die Dauer der Regeneration. Die Parameter der Speicherphase werden aus der vorangegangenen Modellierung übernommen. Zur Parametrierung der Regenerationsphase werden die Messungen der Durchbruchkurven genutzt, die nun mit der sich jeweils anschließenden Regeneration betrachtet werden.

Das Modell wird mit den Massenbilanzen des Regenerationsmittels CO und dessen Reaktion mit NO_2 erweitert. Die Eingangsgrößen des erweiterten Modells sind somit CO- und NO_x -Konzentration vor dem NO_x -Speicherkatalysator, die mittlere Temperatur im NO_x -Speicherkatalysator und der Abgasmassenstrom.

7.2.5.1 Simulationsergebnisse frischer Katalysator

Für die Regenerationsphase wurde das Modell im Hinblick auf einen überwiegend im optimalen Temperaturbereich betriebenen NO_x -Speicherkatalysator parametrierung, wobei im erweiterten Speichermodell lediglich die Stoßfaktoren der NO_2 -Reduktion (Gleichung 7.12) und der Speicherleerungs-Reaktion (Gleichung 7.11) angepasst wurden.

Mit dem Umschalten von Mager- auf Fettbetrieb erfolgt die schlagartige Desorption von NO_x , welche mit erhöhten NO_x -Gaskonzentrationen einhergeht. Bei einer Betriebstemperatur zwischen 290 und 360°C zeigen Abbildungen 7.12 und 7.13, dass das Modell den Verlauf der NO_x -Konzentration hinter dem Katalysator auch in der durch NO_x -Peaks charakterisierten Regenerationsphase gut abbildet.

Die Schwächen der stark vereinfachten Modellannahme zeigen sich außerhalb des optimalen Temperaturbereichs sowohl bei Temperaturen <290°C als auch >400°C. Das Modell berechnet in beiden Fällen eine zu hohe NO_x -Konzentration in der Regenerationsphase, wie in Abbildung 7.13 für den Fall einer niedrigen Betriebstemperatur ersichtlich. Offensichtlich reicht die Annahme einer ausschließlichen Reduktion über

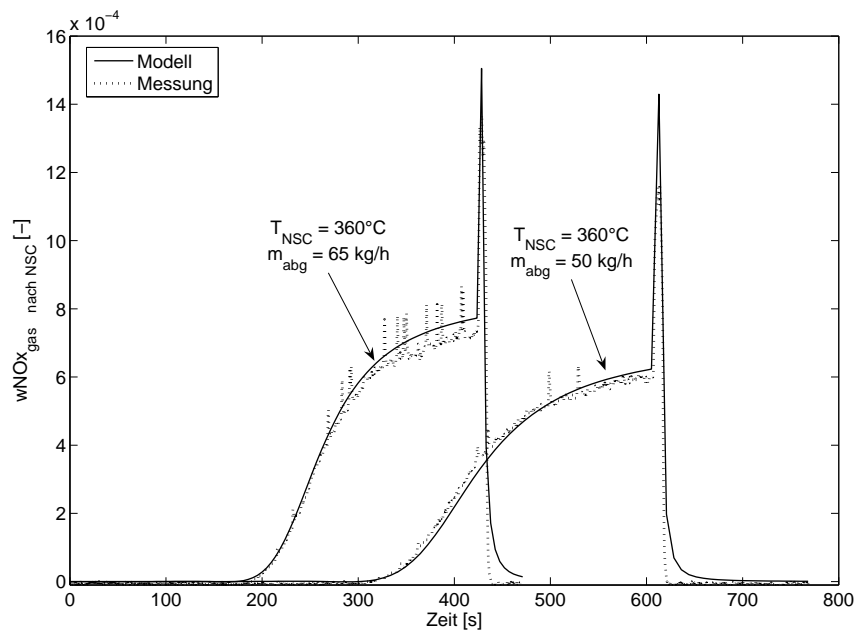


Abbildung 7.12: Vergleich Messung und Simulation der NO_x-Gaskonzentration am Katalysatoraustritt mit Berücksichtigung der Regeneration bei optimaler Speichertemperatur (Katalysatorzustand: frisch)

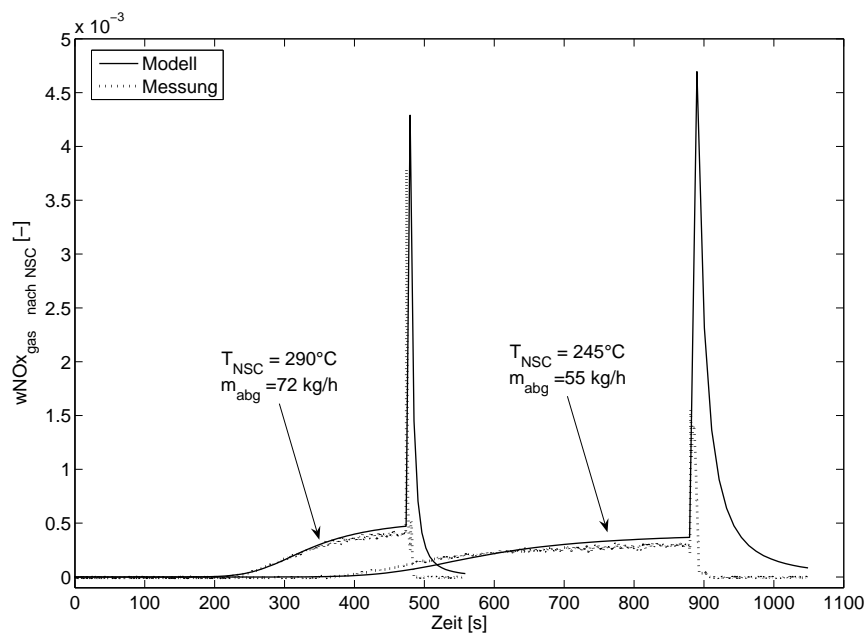


Abbildung 7.13: Vergleich Messung und Simulation der NO_x-Gaskonzentration am Katalysatoraustritt mit Berücksichtigung der Regeneration (Katalysatorzustand: frisch)

CO nicht aus, um die Regenerationsphase ausreichend darzustellen. Für eine genauere Modellierung der auftretenden NO_x -Peaks über den optimalen Temperaturbereich hinaus müsste die NO_2 -Reduktion über HC und H_2 im Modell berücksichtigt werden. Geht man von einem bevorzugten Reduzieren des gespeicherten Sauerstoffs vor Stickoxid als mögliche Ursache der NO_x -Desorptionspeaks aus, muss auch der Sauerstoffspeicher in der Modellierung berücksichtigt werden. Das dem Modell zugrundeliegende Differentialgleichungssystem würde sich dadurch jedoch in der Anzahl der zu lösenden Gleichungen mehr als verdoppeln und einer rechenextensiven Modellvariante entgegenwirken.

7.2.5.2 Simulationsergebnisse gealterter Katalysator

Der Vergleich zwischen Messungen und Simulation zeigt, wie schon beim frischen Katalysator, eine gute Übereinstimmung im Bereich des optimalen Temperaturfensters zwischen 300 und 380°C. Außerhalb dieses Bereichs berechnet das Modell im Fall des gealterten Katalysators zu niedrige NO_x -Konzentrationen in der Regenerationsphase (Abbildung 7.14).

Eine mögliche Erklärung für das zum Modell am Frischzustand gegensätzliche Verhalten der berechneten NO_x -Konzentration ist der beobachtete Zusammenhang zwischen eingespeicherter NO_x -Masse und Höhe des Desorptionspeaks (vgl. Kapitel 4.2.2). Während der vermessene NO_x -Speicherkatalysator bei einer Temperatur von 370°C im frischen Zustand noch eine Speicherkapazität von 2 kg/m³ NO_x aufweist, hat sich der aus den Durchbruchkurven ermittelte Wert für den gealterten Katalysator mit 0,95 kg/m³ halbiert. Das Modell berechnet einen sofortigen Umsatz der im gealterten Katalysator geringen desorbierten Stickoxidmenge mit dem Reduktionsmittel, ohne eventuelle Konkurrenz-Reaktionen des ebenfalls schlagartig gelösten Sauerstoffs zu berücksichtigen. Dementsprechend geringer fällt der modellierte NO_x -Desorptionspeak in der Regenerationsphase aus.

7.2.6 Simulationsergebnisse NO_x -Speicherzyklus

Da im realen Fahrbetrieb eine vollständige Sättigung, wie in den vorangegangenen Simulationen, aufgrund unzulässig hoher NO_x -Emissionen funktional unterbunden wird, soll das Modell aus kombinierter Speicher- und Regenerationsphase mit Messungen geregelter Speicherzyklen verifiziert werden.

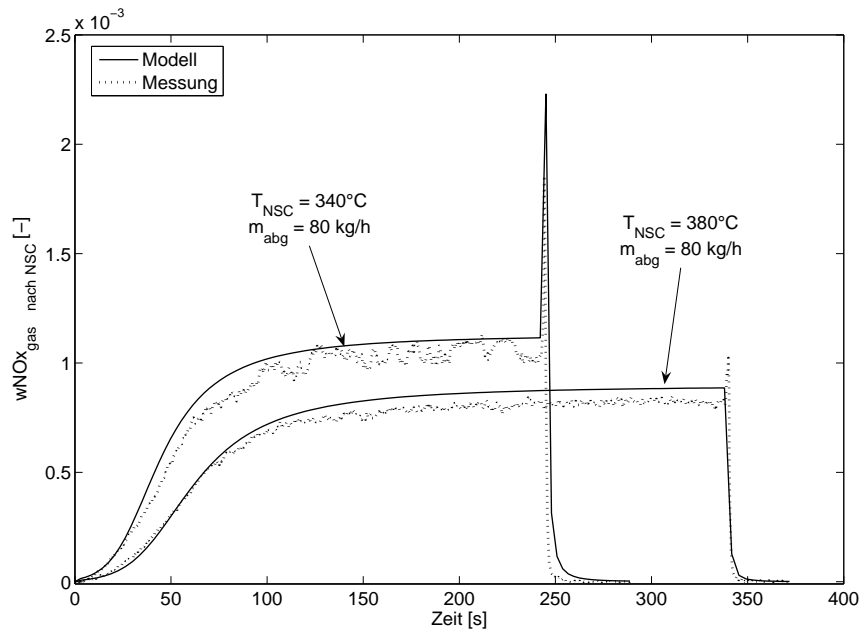
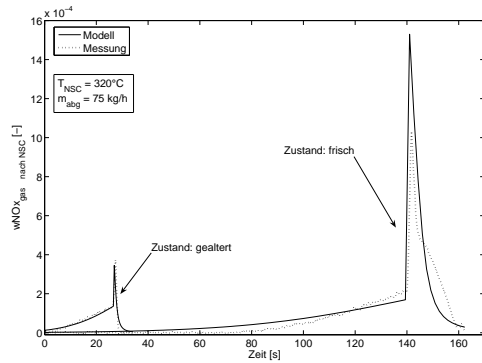


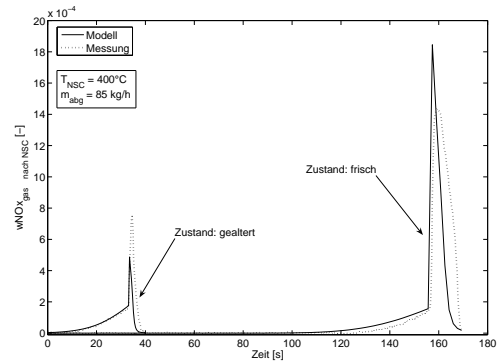
Abbildung 7.14: Vergleich Messung und Simulation der NO_x-Gaskonzentration am Katalysatoraustritt mit Berücksichtigung der Regeneration (Katalysatorzustand: gealtert)

Es bestätigen sich die bereits in den Simulationen der Durchbruchkurven festgestellten Abweichungen in der Berechnung der Desorptionspeaks bei Temperaturen außerhalb des Optimalbereichs. Die Simulationen in Abbildung 7.15 zeigen die zu hohen NO_x-Konzentrationen bei frischem sowie die tendenziell zu niedrig berechneten Peaks bei gealtertem Katalysatorzustand. Die Speicherphase wird jedoch in allen Modellrechnungen gut abgebildet, so dass auch der wichtige Zeitpunkt zur Umschaltung auf Regenerationsbetrieb bei Erreichen des definierten Schwellenwertes dem Modell entnommen werden kann. Abbildung 7.16 zeigt die modellierten und gemessenen NO_x-Konzentrationen am Katalysatoraustritt zum Zeitpunkt der Regenerationsauslösung durch den NO_x-Sensor.

Das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell eignet sich somit nur bedingt zur Bestimmung der in einem Zyklus durchbrechenden NO_x-Emission. Einschränkungen liegen in Form der fehlerhaften Berechnungen der NO_x-Desorptionspeaks während der Regenerationsphase außerhalb des optimalen Temperaturbereichs vor. Eine Berücksichtigung des Sauerstoffspeichers sowie weiterer Reduktionsreaktionen im Modell könnten zu besseren Modellrechnungen führen, wirken aber einem schnellen und rechenextensiven Modellansatz entgegen.



(a) mittlere Katalysatortemperatur 320°C



(b) mittlere Katalysatortemperatur 400°C

Abbildung 7.15: Vergleich Messung und Simulation der NO_x -Gaskonzentration am Katalysatoraustritt in einem geregelten NO_x -Speicherzyklus

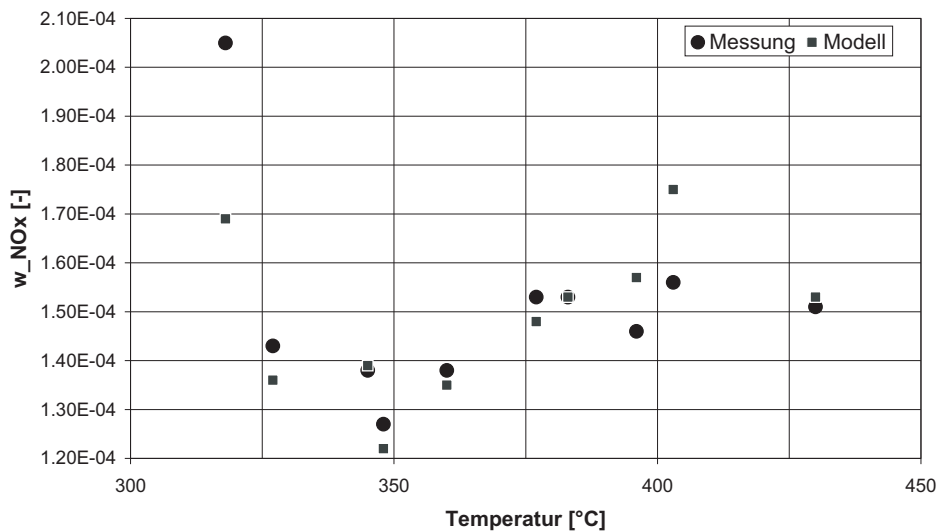


Abbildung 7.16: Modellerte und gemessene NO_x -Austrittskonzentrationen zum Zeitpunkt der Regenerationseinleitung

7.2.7 Sensorgestützte Modelladaption

Da die Alterung eines Katalysators nicht im Modell beschrieben werden kann, muss der Alterungszustand in Form der aktuell zur Verfügung stehenden NO_x -Speicherkapazität in Kennfeldern hinterlegt oder über eine Messung bestimmt werden.

Ein Ablegen der Speicherkapazitätsdaten in einem Kennfeld ist aufgrund des nicht vorhersehbaren Verlaufs der Alterung problematisch. Die Alterung hängt dabei nicht nur vom Alter des Katalysators und der Dauer des Vorherrschens einer bestimmten Temperatur im Katalysator ab, sondern wird vor allem stark von der Kombination diverser Randbedingungen, wie z.B. Umgebungstemperatur, Zustand des Dreiwegekatalysators, Verbrennungsluftverhältnis, ... beeinflusst. Da im dynamischen Betrieb jeder Fahrer die unterschiedlichsten Beanspruchungsprofile fährt, ist ein hinreichend genaues Ermitteln der Alterungsdaten im Vorfeld praktisch unmöglich.

Mit Hilfe geeigneter Messdaten können Rückschlüsse auf den Zustand des Katalysators gezogen werden. Eine sensorgestützte Zustandsermittlung liefert über den gesamten Lebenszyklus des Katalysators aktuelle Informationen und ist somit einer rein kennfeldbasierten Alterungserkennung vorzuziehen. Auch unter dem Gesichtspunkt der vom Gesetzgeber geforderten On-Bord-Diagnose bietet sich der Einsatz von geeigneten Sensoren zur Messung an.

Der Verlauf des Luftverhältnis hinter NO_x -Speicherkatalysator wird heute bereits zum Erkennen des Regenerationsendes genutzt (vgl. Kapitel 5.2). Abbildung 7.17 zeigt die Spannungsverläufe zweier Sonden vor und nach NO_x -Speicherkatalysator während einer Regeneration mit den jeweiligen Umschaltphasen zwischen Mager-Fett- bzw. Fett-Mager-Sprung. Nach dem der Verlauf beider SONDENSspannungen zunächst parallel ansteigt, erfolgt der charakteristische „Fett“-Sprung der Sonde nach dem Katalysator erst ca. 14 s später. Der Zeitverzug erklärt sich durch den Verbrauch der Reduktionsmittel zur Leerung des O_2 - und NO_x -Speichers und der Umsetzung des freiwerdenden Sauerstoffs und der Stickoxide. Das Luftverhältnis hinter dem Katalysator ändert sich erst beim Durchbrechen überschüssiger Reduktionsmittel in Richtung Fett, wenn die Leerung der Speicher abgeschlossen ist. Der Zeitraum zwischen den beiden Spannungssprüngen der Sonden kann somit der gemeinsamen Leerung von O_2 - und NO_x -Speicher gleichgesetzt werden. Beim anschließenden Sprung der vorderen Sonde auf ein mageres Luftverhältnis kann wieder eine

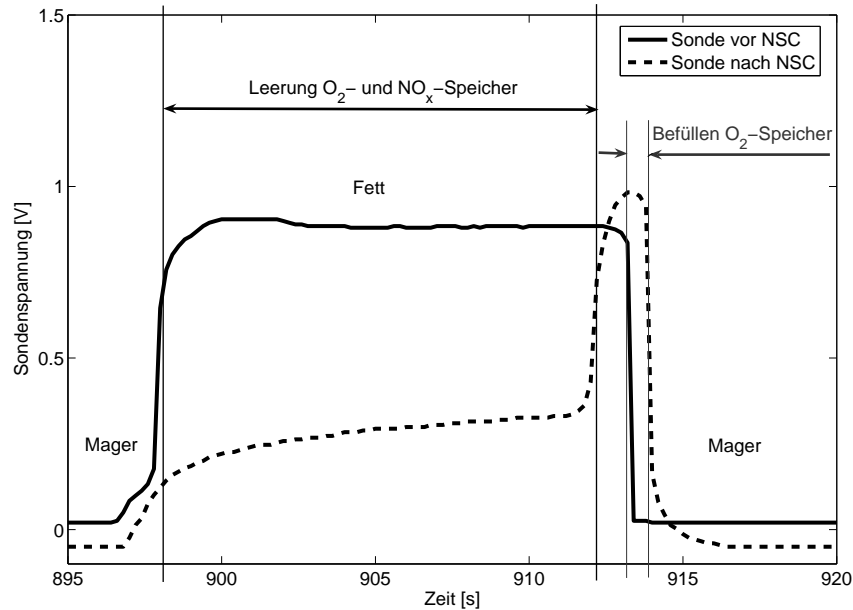


Abbildung 7.17: Spannungsverläufe der Messsonden vor und nach NO_x -Speicherkatalysator während der Regeneration

Zeitverzögerung der Nach-Katalysator-Sonde beobachtet werden. Während dieser Zeitspanne wird der O_2 -Speicher mit dem nun zur Verfügung stehenden Sauerstoff befüllt. Erst wenn der Speicher gesättigt ist, verschiebt sich das Luftverhältnis durch die zunehmende Sauerstoffkonzentration hinter dem Katalysator in den mageren Bereich.

Wird von einer mit zunehmender Alterung geringer werdenden Speicherkapazität ausgegangen, müssen die Zeiträume zwischen den SONDENSPRÜNGEN ebenfalls entsprechend kleiner ausfallen. Das Intervall zwischen dem Sprung einer λ -Sonde vor und einer Sonde nach NO_x -Speicherkatalysator kann somit als Indikator für den Alterungszustand dienen.

Abbildung 7.18 zeigt die gemittelten λ -Sprungintervalle der Mager-Fett-Sprünge verschiedener NO_x -Speicherzyklus Messungen. Eine tendenzielle Abnahme der gemessenen Zeiträume mit zunehmender Temperatur liegt in der damit einhergehenden Zunahme des Abgasmassenstroms am Motorprüfstand begründet. Davon unabhängig sind die unterschiedlichen Zeitintervalle zwischen frischem und gealtertem Katalysator eindeutig zu erkennen. Während der Abstand bei höheren Temperaturen annähernd gleich bleibt, vergrößert er sich auffällig mit abnehmender Katalysator-

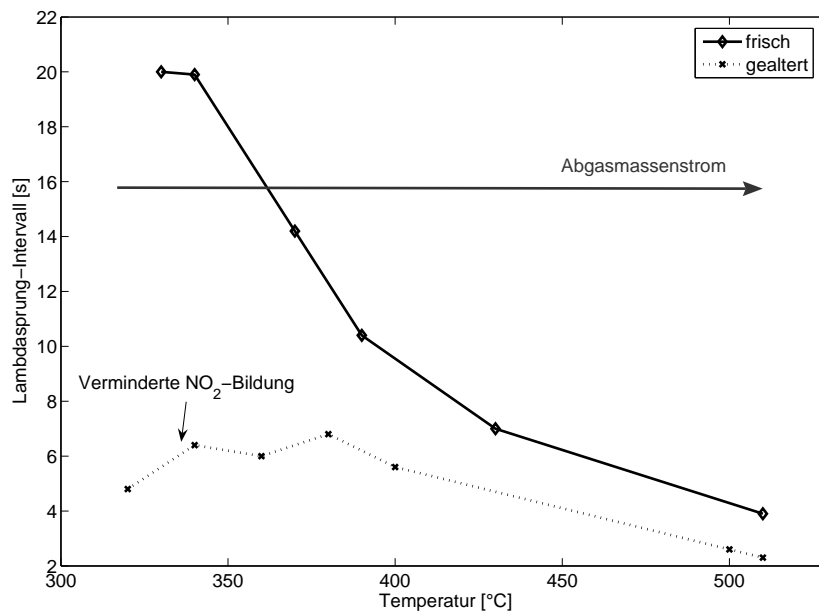


Abbildung 7.18: Mager-Fett-Sprungintervalle zwischen den Messsonden vor und nach NO_x -Speicherkatalysator ermittelt aus NO_x -Speicherzyklus Messungen

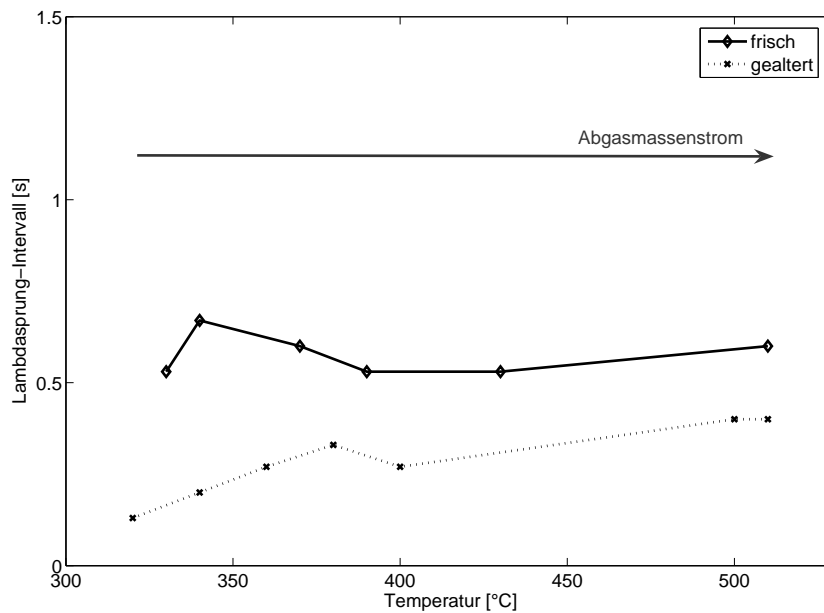


Abbildung 7.19: Fett-Mager-Sprungintervalle zwischen den Messsonden vor und nach NO_x -Speicherkatalysator ermittelt aus NO_x -Speicherzyklus Messungen

temperatur. Eine Erklärung hierfür liefert die bei niedrigen Temperaturen zunehmend an Bedeutung gewinnende NO_2 -Bildung über Platin. Während der Bereich höherer Temperaturen nahezu ausschließlich durch die thermodynamische Stabilität der Nitrate bestimmt wird, liegt der die Speichereffektivität begrenzende Faktor bei niedrigeren Temperaturen fast ausschließlich auf der für die NO_x -Speicherung essentiellen NO_2 -Bildungsreaktion. Diese ist am gealterten Katalysator durch eine Verminderung der katalytisch aktiven Oberfläche (Agglomeration der Platinmetalle) stark gehemmt, so dass bedeutend weniger NO_x eingespeichert werden kann. Entsprechend geringer fällt das die Leerung des Speichers charakterisierende Zeitintervall aus.

Das Sprungintervall zwischen dem Wechsel von magerem zu fettem Luftverhältnis gibt Auskunft über die zur Leerung von O_2 - und NO_x -Speicher benötigte Zeit. Um ausschließen zu können, dass der beobachtete Effekt auf einer ausschließlichen Alterung des O_2 -Speichers beruht werden in Abbildung 7.19 die Zeitintervalle zwischen den Fett-Mager-Sprüngen betrachtet. Die Zeit zur Füllung des O_2 -Speichers unterscheidet sich deutlich von der Zeit zur Leerung beider Speicher. Sowohl der frische wie auch der gealterte Speicher liegen mit Intervallen deutlich unter einer Sekunde weit unter denen der Speicherleerung.

Die gemessenen NO_x -Speicherzyklen wurden mit einem praxisnahen Motorsteuerungsstand mit NO_x -Sensorregelung durchgeführt. Hieraus ergeben sich Unterschiede sowohl im Abgasmassenstrom als auch im vom Motor vorgegebenen Luftverhältnis. Als Resultat werden unterschiedlich lange Mager- und Fettphasen erreicht. Um einen überproportional starken Einfluss dieser Dynamik auf das in Abbildung 7.18 dargestellte Ergebnis auszuschließen, werden zusätzlich Sauerstoffspeicher-Zyklen mit konstanter Dauer von Fett- und Magerphasen sowie konstanten Luftverhältnissen ausgewertet.

Die in Abbildung 7.20 dargestellten Ergebnisse der Sauerstoffspeicherzyklus Messungen unter den zuvor genannten konstanten Randbedingungen bestätigen die bereits aus den NO_x -Speicherzyklen erhaltenen Verläufe der Sondensignale. Dabei spiegeln die ermittelten Sprungintervalle die Speicherkapazität des NO_x -Speichers in Abhängigkeit der Katalysatortemperatur wider. Der Unterschied zwischen den Sprungintervallen von frischem und gealtertem Katalysator nimmt, wie schon in Abbildung 7.18 beobachtet, mit abnehmender Temperatur zu, während die Differenz bei höheren Temperaturen annähernd gleich bleibt. Der starke Einfluss der Edelmetalle

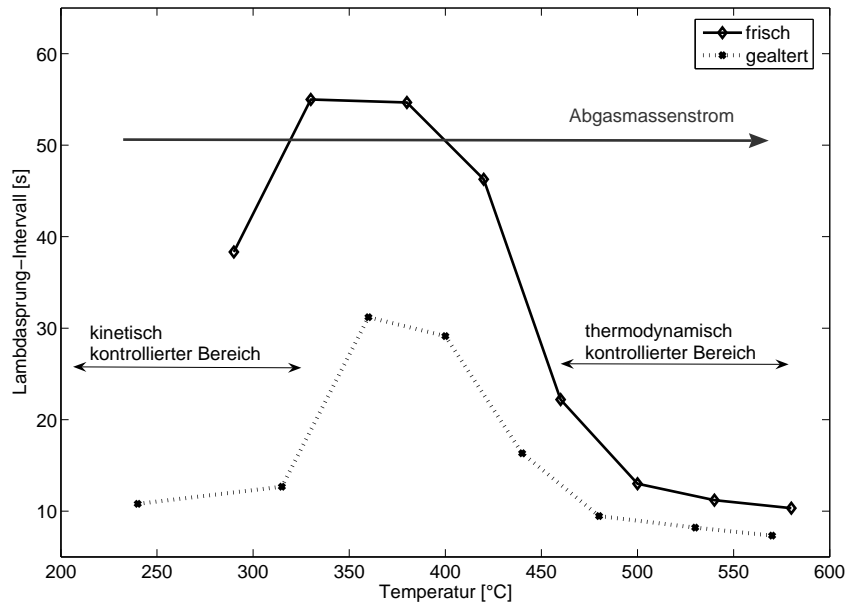


Abbildung 7.20: Mager-Fett-Sprungintervalle zwischen den Messsonden vor und nach NO_x -Speicherkatalysator ermittelt aus Sauerstoffspeicherzyklus Messungen

tallagglomeration durch thermische Alterung im kinetisch kontrollierten Temperaturbereich ist deutlich zu erkennen.

Ein Ableiten der während eines Speicherzyklus gemessenen Sprungintervalle auf die aktuelle NO_x -Speicherkapazität scheint grundsätzlich möglich. Um eine mögliche Verschlechterung der Speicherkapazität durch eine Schwefelvergiftung auszuschließen, sollte die Bestimmung nach einer Desulfatisierung erfolgen. Denkbar wäre das Ablegen der zuvor gemessenen maximal möglichen Speicherkapazität in einem von Temperatur, Abgasmassenstrom und Sprungintervall abhängigem Kennfeld.

7.2.8 Anwendung des Modells in der Motorsteuerung

Die Simulation der Speicherphase liefert über den gesamten Betriebstemperaturbereich gute Ergebnisse, so dass eine modellgesteuerte Einleitung der Regeneration des NO_x -Speicherkatalysators als möglich betrachtet wird. Durch die schlanke Modellstruktur und das Reduzieren des Modells auf die essentiellen Vorgänge der NO_x -Speicherung wird eine hohe Rechengeschwindigkeit erreicht. Bereits bei der Berechnung in einer MATLAB-Simulationsumgebung (PC mit PentiumIII-Prozessor,

1133MHz) beträgt die Rechenzeit bei frischem Katalysatorzustand und einer Simulationsfrequenz von 1 Hz ca. ein zehntel der Echtzeit. Mit dem Umsetzen in den von der Motorsteuerung benötigten C-Code über einen Code-Generator (z.B. Targetlink) kann eine weitere Erhöhung der Rechengeschwindigkeit erreicht werden. Der Einsatz des compilierten Modells in zukünftige 32-bit-Motorsteuerungssysteme mit entsprechend schnellen Prozessoren und großen Speicherkapazitäten $\geq 2\text{MB}$ erscheint zum heutigen Zeitpunkt möglich.

7.3 Statistisches Modell

Eine starke Minimierung des Bedarfs an Speicherplatz und Rechengeschwindigkeit kann durch den Einsatz einfacher Funktionen im Rahmen eines statistischen Modells erreicht werden. Da es sich bei dieser Art der Modellierung um das Abbilden mathematisch erkennbarer Zusammenhänge zwischen Einflussgrößen und Zielgröße handelt, können keine Schlüsse auf mögliche Speicher- und Alterungsmechanismen abgeleitet werden. Es handelt sich somit um ein reines Blackbox-Modell, welches empirisch ermittelte Zusammenhänge mathematisch beschreibt.

Im folgenden wird zunächst die Vorgehensweise der Modellerstellung erläutert. Darauf aufbauend werden unterschiedliche Modellansätze auf Basis der Messungen von NO_x -Durchbruchkurven am Motorprüfstand entwickelt und die Qualität der Ergebnisse untersucht.

7.3.1 Statistische Versuchsplanung

Zu Beginn einer jeden statistischen Modellentwicklung steht das Erfassen bzw. die Erstellung empirischer Daten, z.B. Messwerte mit Hilfe statistischer Planungsmethoden. Unter dem Begriff der statistischen Versuchsplanung versteht man eine systematische und zielorientierte Planung von Versuchen, dem „Design of Experiments“ (DoE) und deren Auswertung durch den Einsatz statistischer Verfahren. Sie ermöglicht eine beachtliche Reduzierung der Anzahl der Versuche, die der Ermittlung der Einflussgrößen auf einen zu untersuchenden Prozess und deren optimalen Einstellung in Bezug auf mindestens eine Zielgröße dienen. Während die Methode in den

klassischen Anwendungsgebieten (z.B. Produktion, Fertigung) vornehmlich als Optimierungswerkzeug in der Entwicklungsphase angewendet wird, steht im Vorliegenden die Ermittlung der Zusammenhänge der Einflussgrößen und deren Darstellung in einem statistischen Modell im Vordergrund. Die in der Literatur, z.B. [80][81][82], vorgeschlagenen unterschiedlich gegliederten Vorgehensweisen zur statistischen Versuchsplanung werden für die Entwicklung eines NO_x -Speicherkatalysatormodells wie folgt zusammengefasst und konkretisiert:

1. Beschreibung des Untersuchungsziels und der Einflussgrößen

Ziel der Untersuchungen ist die Erstellung eines statistischen Modells, welches die NO_x -Durchbruchkurve nach dem Speicherkatalysator in Abhängigkeit der relevanten und messbaren Einflussgrößen beschreibt. Als messbare Zielgröße dient die NO_x -Konzentration am Katalysatoraustritt, deren Verlauf durch verschiedene Parameter beeinflusst wird. Diese lassen sich aus der Kenntnis über die Speichervorgänge im NO_x -Speicherkatalysator bestimmen als Temperatur, Raumgeschwindigkeit und NO_x -Eintrittskonzentration im Katalysator (s. Kapitel 4.2.3). Die Alterung als zusätzlicher Einfluss auf das Speicherverhalten steht nicht als unmittelbarer Messwert zur Verfügung und kann somit nicht als Einflussgröße berücksichtigt werden. Die nicht untersuchte Einflussgröße sollte im Verlauf der Messungen möglichst konstant gehalten werden, um Zufallsstreuungen zu minimieren [80].

2. Versuchsplanung

Die in der Untersuchung berücksichtigten Einflussgrößen gehen in den Versuchsplan als Faktoren, ihre Einstellwerte als Stufen ein. Der Versuchsbereich wird durch die oberen und unteren Stufen der Faktoren begrenzt [82], d.h. im vorliegenden Fall durch die motor- oder anlagenspezifischen minimal/maximal erreichbaren Werte von Temperatur, Raumgeschwindigkeit und NO_x -Eintrittskonzentration. Eine Reihe von statistisch bestimmten Stufenkombinationen der Einflussgrößen, die Versuchspunkte, bilden schließlich den Versuchsplan.

Da die gewählten Einflussgrößen am Motorprüfstand nicht beliebig frei kombinierbar sind, wird zur Darstellung des Versuchsplans ein Latin-Hyper-Cube Design mit Beschränkung verwendet. Es basiert auf der zufälligen Verteilung der Versuchspunkte über den durch die drei Einflussfaktoren gegebenen

Raum, wobei der Raum durch die nicht realisierbaren Kombinationen der Einflussgrößen beschränkt wird. Um eine weitestgehend gleichmäßige Verteilung der Versuchspunkte über den Raum und in den Randbereichen sicherzustellen, werden zunächst die Einflussgrößen innerhalb ihrer Min-/Max-Grenzen gleichmäßig in Blöcke unterteilt. Für jeden Block wird dann ein Zufallswert generiert. Man erhält so eine ausgewogene Verteilung aller möglichen Kombinationen über den Raum.

3. Versuchsdurchführung

Bei der Durchführung der Versuche ist auf besondere Sorgfalt zu achten. Jeder Fehler in einem oder mehreren Messwerten kann das spätere Modell stark beeinflussen, da jeder Wert mit in die Berechnung einfließt. Um den Einfluss von Störgrößen und Fehlern in Messungen weitgehend zu minimieren, werden alle Versuche am gleichen Prüfstand und von der gleichen Person durchgeführt. Ereignisse, welche möglicherweise die Messungen beeinflussen könnten, wie z.B. Wartungen von Motor und Messanlage sowie alle vom geplanten Versuchsablauf abweichenden Ereignisse werden protokolliert.

In jedem Versuchspunkt werden mindestens zwei Messkurven gefahren, so dass von jedem Messpunkt mindestens ein Wiederholungspunkt existiert.

4. Analyse und Modellerstellung

Die Analyse der Messdaten beinhaltet die Sichtung der Daten und der zugehörigen Versuchsprotokolle. Eventuelle Fehler während einer Messung müssen erkannt und die entsprechenden Daten wiederholt, gegebenenfalls verworfen werden. Bei der Betrachtung der Messungen gleicher Faktorstufen können Ausreißer, also Messwerte, deren Ergebnis stark von denen der Wiederholungen abweicht, erkannt und untersucht werden. Sind die Ausreißer auf Fehler oder Störungen während der Messung zurückzuführen, werden sie als nicht relevant erkannt und eliminiert. Aus den für gut befundenen Wiederholungsmessungen werden die Mittelwerte der Ergebnisse für die spätere Regressionsanalyse gebildet.

Der experimentell ermittelte funktionale Zusammenhang zwischen Einflussgrößen und der Zielgröße kann mit mathematisch-statistischen Methoden quantitativ beschrieben werden. Da die Funktion den Einfluss mehrerer Einflussgrößen auf eine Zielgröße darstellen soll, wird die multiple Regressionsanalyse zur Modellerstellung verwendet.

7.3.1.1 Regression

Das Regressionsmodell stellt eine empirisch ermittelte Funktion dar, welche mit Hilfe der Regressionsanalyse der Einfluss- und Zielgrößen erstellt wird. Es ermöglicht das Schätzen der Zielgröße (Regressand) aus beliebigen Werten der Einflussgrößen (Regressoren). Dabei wird der Zusammenhang zwischen Zielgröße und Einflussgrößen durch die Regressionskoeffizienten der Funktion quantifiziert [81][82][83].

Die multiple Regressionsanalyse, d.h. die Untersuchung eines gemeinsamen Einflusses mehrerer Einflussgrößen auf eine Zielgröße, ist das am häufigsten verwendete Verfahren bei der Auswertung von statistischen Versuchsplänen. Dabei reicht in den meisten Fällen eine multiple lineare Regression zur Beschreibung der Zusammenhänge nicht aus. Verwendet wird ein nichtlinearer Modellansatz, der neben den linearen Gliedern (Gleichung 7.15) auch die Wechselwirkungen der p Einflussgrößen in Form von gemischten (Gleichung 7.16) sowie quadratischen Gliedern zur Kurvenanpassung (Gleichung 7.17) berücksichtigt [81][84].

$$y(x) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_p x_p \quad (7.15)$$

$$+ \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \dots + \beta_{p-1} x_{p-1} x_p \quad (7.16)$$

$$+ \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \dots + \beta_{pp} x_p^2 + \epsilon \quad (7.17)$$

Mit

x	<i>Einflussgrößen</i>
y	<i>Zielgröße</i>
β	<i>Regressionskoeffizient</i>
ϵ	<i>Varianz</i>
p	<i>Anzahl der Einflussgrößen</i>

ϵ stellt den nicht erklärbaren Restfehler, also die Varianz aus Versuch und Modell dar. Beschreibt das quadratische Modell den Zusammenhang nicht ausreichend, kann das Modell z.B. um einen kubischen Term und dreifache Wechselwirkungen erweitert werden. Die wahren, aber unbekannten Regressionskoeffizienten (β_p, β_{pp}) werden mit Hilfe der Methode der Kleinsten Quadrate geschätzt. Die Parameterschätzer (b_p, b_{pp})

werden dabei so berechnet, dass die Summe der quadrierten Abweichungen zwischen Messwert y und Modellwert \hat{y}_i (Gleichung 7.18) der n Messungen minimiert wird:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = \min \quad (7.18)$$

mit

$$\hat{y}_i = b_0 + b_1x_1 + \dots + b_px_p + b_{12}x_1x_2 + \dots + b_{p-1,p}x_{p-1}x_p + b_{11}x_1^2 + \dots + b_{pp}x_p^2 \quad (7.19)$$

mit $i = 1, 2, \dots, n$

Man erhält so eine Vorhersage für die Zielgröße als Funktion der Einflussgrößen (Gleichung 7.19). Die errechneten Regressionskoeffizienten sind hierbei mehr oder weniger gute Schätzer für den statistischen Zusammenhang von Zielgröße und Einflussgrößen.

Bei dem erstellten Modell ist unbedingt zu beachten, dass der experimentell ermittelte Zusammenhang zwischen den untersuchten Einflussgrößen und der Zielgröße nur im Bereich des gewählten Versuchsplans gilt. Eine Extrapolation über die gewählten Grenzen hinweg ist nicht zulässig.

7.3.1.2 Statistische Analyse

Um die Qualität eines Regressionsmodells zu beurteilen stehen verschiedene statistische Analyseverfahren zur Verfügung, von denen die Residuen- und Varianzanalyse in der vorliegenden Arbeit angewandt und nachfolgend beschrieben werden.

Die Residuen R_i stellen die Abweichungen der Modellwerte von den Messwerten dar und erlauben eine erste schnelle Überprüfung der Güte des Modells:

$$R_i = y_i - \hat{y}_i \quad (7.20)$$

mit $i = 1, 2, \dots, n$

Das Modell beschreibt die Realität unzureichend, wenn $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |R_i|$ groß ist. Residuen können weiterhin auch Hinweise auf anormale Werte liefern [85]. Sind z.B. einzelne $|R_i|$ groß kann es sich bei den entsprechenden Messwerten um Ausreißer handeln. Anhand einer grafischen Darstellung der Residuen über die Einflussgrößen lässt sich überprüfen, ob das gewählte Modell die funktionelle Abhängigkeit richtig

Tabelle 7.1: ANOVA-Tabelle (k: Anzahl Koeffizienten im Regressionsmodell, m: Anzahl der Versuchspunkte, n: Anzahl Messungen)

Fehler	Freiheitsgrad	Quadratsumme	Varianz
Regression	$k - 1$	$SS_{regress} = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$s_{regress}^2 = \frac{SS_{regress}}{k-1}$
Rest-Fehler	$n - k$	$SS_{rest} = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$	$s_{rest}^2 = \frac{SS_{rest}}{n-k}$
lack-of-fit	$m - k$	$SS_{lack} = \sum_{i=1}^m r_i (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$s_{lack}^2 = \frac{SS_{lack}}{m-k}$
pure error	$n - m$	$SS_{pure} = \sum_{i=1}^m \sum_{u=1}^{r_i} r_i (y_{iu} - \bar{y}_i)^2$	$s_{pure}^2 = \frac{SS_{pure}}{n-m}$
Gesamt	$n - 1$	$SS_{gesamt} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$	$s_{gesamt}^2 = \frac{SS_{gesamt}}{n-1}$

beschreibt. Eine mögliche Abhängigkeit der Residuen von den Einflussgrößen kann somit erkannt werden. Zur Überprüfung der Modellgüte dient die Standardabweichung der Residuen (Gleichung 7.21). Dabei steht n für die Anzahl der Messwerte, k für die Anzahl der Koeffizienten.

$$s_{rest} = \sqrt{\frac{1}{n-k} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (7.21)$$

Weitere Beurteilungen von Modellen werden anhand von Methoden der „Analysis of Variance“ (ANOVA) durchgeführt, welche auf der Analyse verschiedener Varianzen des Modells beruht. Definition und Berechnung der Varianzen sind in der ANOVA-Tabelle 7.1 in der allgemein üblichen Form dargestellt.

Zunächst lässt sich die Modellgüte über das Bestimmtheitsmaß B überprüfen. Es bestimmt welcher Anteil des Gesamtfehlers SS_{gesamt} des Modells über die Regression erklärt werden kann. Hierzu lässt sich die Summe der quadrierten Abweichungen der Messwerte y_i von ihrem arithmetischen Mittelwert \bar{y} in einen Regressions- ($SS_{regress}$) und einen Abweichungs- bzw. Restterm (SS_{rest}) aufteilen:

$$SS_{gesamt} = SS_{regress} + SS_{rest} \quad (7.22)$$

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (7.23)$$

Das Bestimmtheitsmaß ergibt sich nach obiger Definition zu

$$B = \frac{SS_{regress}}{SS_{gesamt}} \quad (7.24)$$

Je mehr sich B dem Wert eins nähert desto besser stimmen Messergebnis und Modellergebnis überein. Da sein Wert aufgrund der nicht auszuschließenden Streuungen der Messdaten nie eins annehmen kann, wird im allgemeinen ein Bestimmtheitsmaß $> 0,85$ als gut bzw. $> 0,7$ als annehmbar betrachtet [80][84].

Mit Hilfe des F-Test lässt sich feststellen, ob und wie weit das Modell die Daten besser beschreibt als deren Mittelwert. Hierzu vergleicht man die Varianz der Regression $s_{regress}^2$ mit der Varianz s_{rest}^2 des Restfehlers:

$$F = \frac{s_{regress}^2}{s_{rest}^2} \quad (7.25)$$

Je größer der F-Wert, desto besser werden die Daten durch die Regression beschrieben. Ist der F-Wert größer als vier, so beschreibt das Modell die Daten besser als nur der Mittelwert der Daten [86].

Liegen r_i Wiederholungen von m Versuchspunkten vor, so lässt sich der Mangel an Anpassung mit einem weiteren Test aus dem Bereich der Varianzanalyse, dem sogenannten „lack-of-fit“-Test überprüfen. Hierzu wird die Summe der Fehlerquadrate SS_{err} dargestellt über den reinen Restfehler SS_{pure} und dem Fehlerquadrat der Anpassung SS_{lack} :

$$SS_{err} = SS_{pure} + SS_{lack} \quad (7.26)$$

$$\sum_{i=1}^m \sum_{u=1}^{r_i} (y_{iu} - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^m \sum_{u=1}^{r_i} r_i (y_{iu} - \bar{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^m r_i (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2 \quad (7.27)$$

Man vergleicht nun die Varianz des Anpassungsfehlers s_{lack}^2 mit der Varianz des reinen Restfehlers s_{pure}^2 , d.h. die Modellgenauigkeit mit der Wiederholgenauigkeit der Messungen:

$$lack-of-fit = \frac{s_{lack}^2}{s_{pure}^2} \quad (7.28)$$

Im Idealfall entspricht die Modellvarianz der Messvarianz ($lack-of-fit = 1$). Ein $lack-of-fit$ -Wert $\gg 3$ gilt als kritisch, da in diesem Fall die Modellvarianz sehr viel größer ist als die Zufallsstreuung und damit die Modellgenauigkeit geringer wäre als die Wiederholgenauigkeit der Messpunkte [80].

7.3.2 Modellstruktur

Ziel des statistischen Modells ist die Beschreibung der NO_x -Konzentration am Austritt des NO_x -Speicherkatalysators in der Magerphase zur Einleitung einer Regeneration bei Überschreitung einer kritischen NO_x -Emission. Da die Einspeicherung und somit auch unmittelbar die Zielgröße des Globalmodells stark von Temperatur, NO_x -Eingangskonzentration und Raumgeschwindigkeit (bzw. Abgasmassenstrom) im Speicherkatalysator abhängt, wird ein zweistufiges statistisches Modell entwickelt, in dem die NO_x -Durchbruchkonzentration in Abhängigkeit der genannten Einflussgrößen beschrieben wird.

Ein Modellaufbau in zwei Stufen bietet sich an, wenn den zu modellierenden Werten eine mathematische Funktion unterliegt. Mit der Modellierung über zwei Stufen können so akkuratere Modelle erzeugt werden als bei einer Modellierung, welche die funktionelle Struktur der Werte ignoriert [87]. Die Entwicklung eines zweistufigen Modells verläuft nach *Morton et al.* [87] über die folgenden Schritte:

1. Anpassen eines lokalen Modells für jede Messung
2. Identifikation und Ausschluss von Ausreißern (z.B. durch Fehler in der Messung)
3. Auswahl der lokalen Variablen, die den Verlauf des Modells beeinflussen (z.B. Koeffizienten, wenn das lokale Modell ein Polynom ist)
4. Modellierung des Zusammenhangs zwischen den globalen Einflussgrößen und den lokalen Variablen
5. Kombination der Modelle der lokalen Variablen mit dem lokalen Modell zu einem Globalmodell

Für die Entwicklung eines Modells der NO_x -Durchbruchkonzentration am NO_x -Speicherkatalysator wird in der ersten Stufe der Verlauf jeder Durchbruchmessung über eine „S-Funktion“ modelliert (Schritt 1). In einer zweiten Stufe wird die Abhängigkeit der Zielgröße von den Einflussgrößen über Regressionsmodelle der Koeffizienten aus Modellstufe 1 ermittelt (Schritt 4). Das Einsetzen dieser Funktionen bzw. deren Ergebnisse in die erste Modellstufe ergibt schließlich das globale Modell (Schritt 5), wie in Abbildung 7.21 dargestellt. Der vorgeschlagene Aufbau des

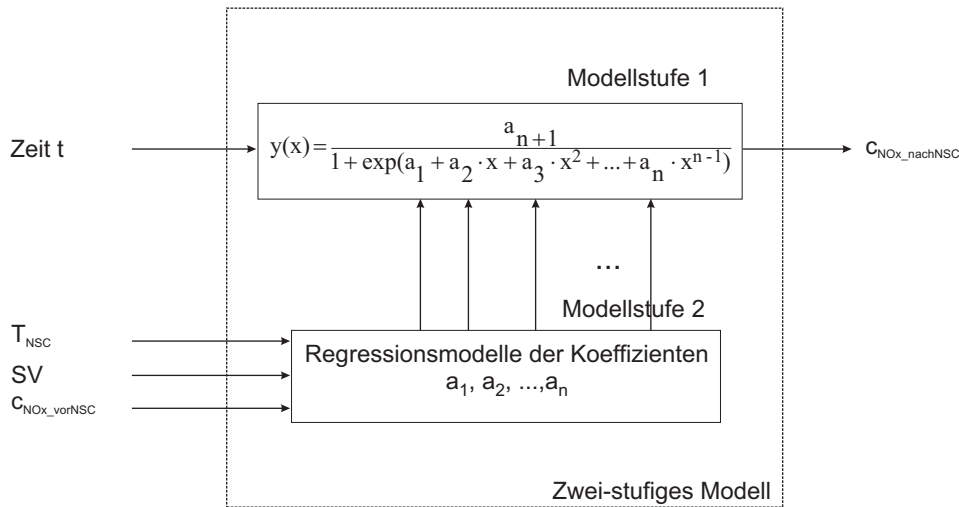


Abbildung 7.21: Aufbau zweistufiges statistisches Modell

Globalmodells orientiert sich an der funktionalen Struktur der bereits in Serie verwendeten Motorsteuerungen und kann in dieser Form als Funktion einfach integriert werden.

7.3.2.1 Modellstufe 1

Bei der Betrachtung von NO_x -Durchbruchkurven (z.B. Abbildungen 5.2 und 6.3) kann in allen Messungen ein ähnlicher Kurvenverlauf der durchbrechenden NO_x -Konzentration beobachtet werden. Lage und Anstieg der Speicherkurven sind stark von den Einflussgrößen abhängig, folgen aber immer einem charakteristischen S-förmigen Verlauf, der sich mit folgender allgemeiner Funktion darstellen lässt:

$$y(x) = \frac{a_{n+1}}{1 + \exp(a_1 + a_2 x + a_3 x^2 + \dots + a_n x^{n-1})} \quad (7.29)$$

mit $n = 1, 2, \dots, N$

Mit einer in MATLAB automatisierten nicht linearen Approximation wird die Funktion 7.29 für jede Messung einer NO_x -Durchbruchkurve angepasst, so dass die NO_x -Konzentration am Katalysatoraustritt in Abhängigkeit der Zeit beschrieben werden kann. Die Koeffizienten a_n beschreiben hierbei Anstieg und Verlauf der Kurve und sind unmittelbar von den Einflussgrößen abhängig.

7.3.2.2 Modellstufe 2

Ein globales Modell, welches den Verlauf der NO_x -Konzentration nach NO_x -Speicherkatalysator über eine Funktion nach Gleichung 7.29 beschreibt bedingt die Modellierung der Koeffizienten a_n der Funktion. Die Modellierung der N Koeffizienten erfolgt über Regressionsmodelle, wobei die einzelnen Koeffizienten jeweils als Zielgrößen definiert werden. Temperatur, NO_x -Eingangskonzentration und Raumgeschwindigkeit bzw. Abgasmassenstrom stellen die Einflussgrößen dar. Eine Verknüpfung der Regressionsmodelle mit dem in Modellstufe 1 ermittelten Lokalmodell der Einspeicherung ergibt schließlich das Globalmodell.

7.3.3 Modelle

In der ersten Modellstufe werden zunächst die anhand des statistischen Versuchsplans gemessenen NO_x -Durchbruchkurven mit Gleichung 7.29 modelliert, so dass für jede Einzelmessung ein Modell in Form der gleichen logistischen S-Funktion existiert. Dazu wird das Polynom der Gleichung 7.29 entsprechend angepasst, bis eine zufrieden stellende Güte des Modells erreicht ist. Da die einzelnen Modelle in dieser Form jedoch nur bei den innerhalb der Messung eingestellten Werten der Einflussgrößen gelten, wird in einem zweiten Schritt ein globaler Zusammenhang zwischen den Einflussgrößen und den Koeffizienten a_n der S-Funktion gesucht. In der zweiten Modellstufe werden Regressionsmodelle der Koeffizienten auf Basis der ermittelten Koeffizienten a_n und der gemessenen Werte der Einflussgrößen erstellt. Diese Modelle werden ebenfalls auf ihre Güte der Anpassung überprüft und gegebenenfalls angepasst.

In einem ersten Globalmodell wird wie schon im zuvor vorgestellten phänomenologischen Modell (s. Kapitel 7.2) die NO_x -Konzentration am Katalysatoraustritt in Abhängigkeit der Zeit modelliert. Da die in dieser Arbeit am Prüfstand verwendeten Motorsteuerungen in internen Modellen überwiegend mit Massenströmen und Massen rechnen, wird ein zusätzliches Globalmodell erstellt, welches den NO_x -Massenstrom am Katalysatoraustritt in Abhängigkeit der aktuell gespeicherten Masse an NO_x betrachtet.

7.3.3.1 Modell: NO_x-Konzentration in Abhängigkeit der Zeit

In der ersten Modellstufe lässt sich der Verlauf der gemessenen NO_x-Konzentration am Katalysatoraustritt sehr gut unter Verwendung eines Polynom dritten Grades im Nenner der S-Funktion darstellen. Man erhält somit für alle Messungen ein Modell in Form der folgenden Funktion:

$$c_{NO_x aus}(t) = \frac{a_5}{1 + \exp(a_1 + a_2 t + a_3 t^2 + a_4 t^3)} \quad (7.30)$$

In allen Anpassungen fällt die Gütebewertung anhand der Standardabweichung der Residuen gut aus, d.h. die berechneten Modellwerte weichen zum großen Teil nur gering von den Messwerten ab (Abbildung 7.22). Auch sind die einzelnen Residuen überwiegend klein und es gibt nur wenige Ausreißer. Die Verwendung von Polynomen höheren Grades bringt keine Verbesserung der Anpassung, sondern führt lediglich zu großen Residuen, besonders im Bereich der Wendepunkte („Overfitting“). Abbildung 7.23 zeigt exemplarisch Mess- und Modellwerte zweier Durchbruchkurven mit den zugehörigen ermittelten Residuen. Die größeren Residuen im Bereich von Wendepunkten und der Plateauphase (Sättigungsbereich) sind gut zu erkennen.

Erreicht die NO_x-Austrittskonzentration der Messung im Bereich der vollständigen Sättigung den Wert der NO_x-Eingangskonzentration, entspricht der Wert des Koeffizienten a_5 dem der Eingangskonzentration. Eine Substitution des entsprechenden Koeffizienten durch das Einsetzen der aktuellen NO_x-Konzentration vor NO_x-Speicherkatalysator ist somit im Bereich optimaler Einspeichertemperaturen möglich. Wird die NO_x-Eingangskonzentration bei niedrigeren Temperaturen aufgrund der Umsetzung der Stickoxide zu N₂O nicht erreicht, muss der Koeffizient a_5 durch ein in Stufe 2 entwickeltes Modell dargestellt werden.

Die Modellierung der Koeffizienten in Modellstufe 2 erfolgt in Abhängigkeit der über jede Messung gemittelten Einflussgrößen. Da es sich bei der Einflussgröße Raumgeschwindigkeit nicht um eine physikalische, sondern um eine definierte und errechnete Größe handelt, wird überprüft, ob sich diese durch die unmittelbar messbare Größe des Luftmassenstroms, der beim verwendeten Vierzylindermotor mit einflutigem Abgasstrang annähernd dem Abgasmassenstrom entspricht, ersetzen lässt. Fehler- bzw. Fehlerfortpflanzung und Zwischenschritte in Form von zusätzlichen Berechnungen können so vermieden werden. Die Analyse der erzeugten Modelle zeigt

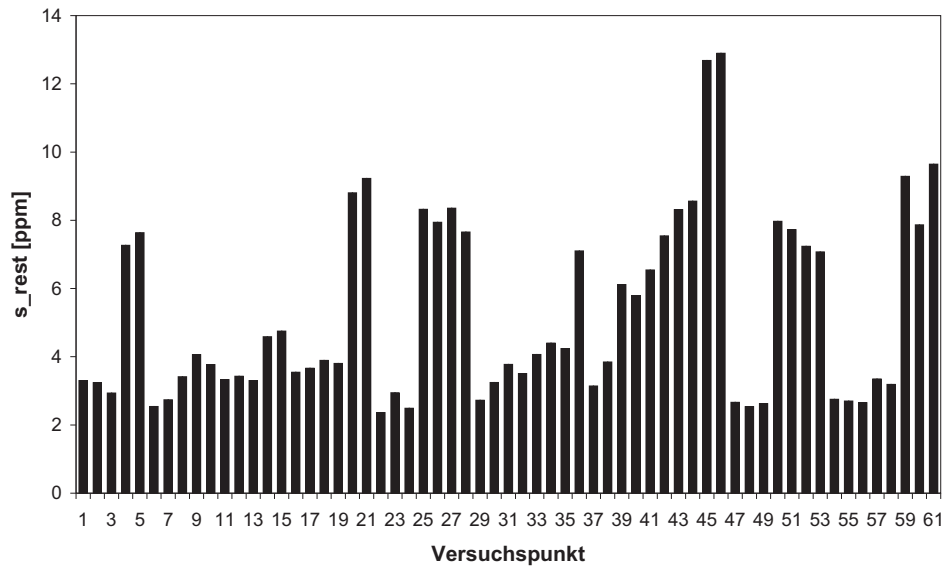


Abbildung 7.22: Standardabweichungen der Residuen in 61 Simulationen von Durchbruchkurven. Modell nach Gleichung (7.30)

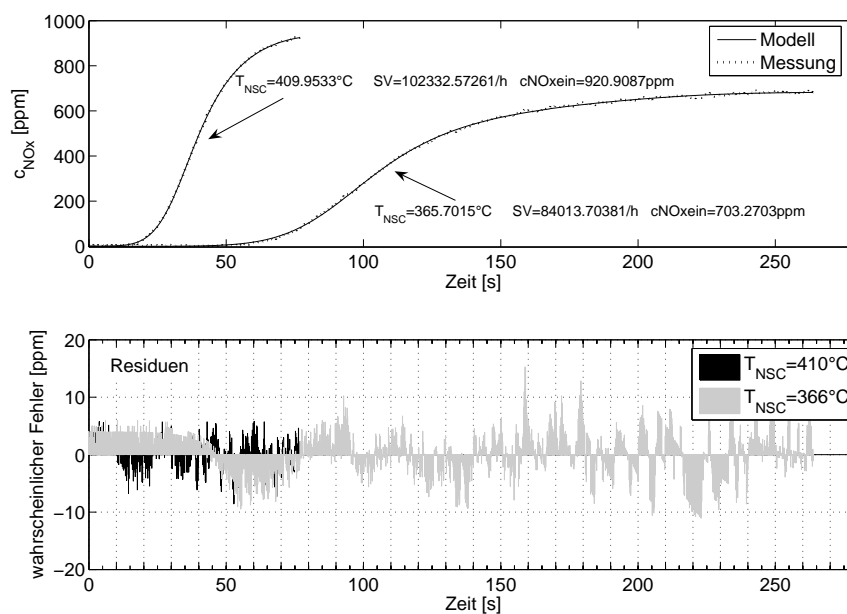


Abbildung 7.23: Gemessene und modellierte NO_x -Konzentration am Katalysatoraustritt in zwei Versuchspunkten mit zugehörigen Residuen. Modell nach Gleichung (7.30)

ähnliche Ergebnisse, so dass eine Substitution der Raumgeschwindigkeit durch den Luftmassenstrom möglich ist.

Abbildung 7.24 zeigt die Ergebnisse der Gütebewertungen der Modelle mit der Raumgeschwindigkeit als einen Einflussparameter. Die in der ersten Stufe berechneten Koeffizienten werden durch ihr jeweiliges Modell gut bis sehr gut beschrieben (Bestimmtheitsmaß $>80\%$). Die Modelle beschreiben die Koeffizienten in allen Fällen besser als eine Mittelwertbildung der Daten (F-Test >4). Der Mangel an Anpassung (lack-of-fit) ist jedoch in nahezu jedem Modell sehr hoch und somit die Modellgenauigkeit gering. Reicht eine kubische Anpassung für alle Regressionsmodelle der Koeffizienten aus, in denen die Raumgeschwindigkeit berücksichtigt wird, so muss in den vom Massenluftstrom abhängigen Modellen des Koeffizienten a_4 auf Modellgleichungen vierter Ordnung zurückgegriffen werden, um ausreichende Modellgüten zu erreichen.

Problematisch erweist sich besonders die Modellbildung durch Regression für den Koeffizienten a_4 , welcher den kubischen Verlauf der Kurve beeinflusst. Schon kleine Abweichungen innerhalb des Wertebereichs zwischen 10^{-4} und 10^{-7} führen zu starken Veränderungen des Kurvenverlaufs. Da sowohl ein hoher Lack-of-fit als auch ein niedriger F-Wert vorliegt erscheint eine Beschreibung dieses Koeffizienten über andere Funktionen sinnvoll. Trägt man die Zielgrößen übereinander auf, wird ein Zusammenhang zwischen den Koeffizienten a_3 und a_4 sowie a_2 und a_3 ersichtlich. Diese lassen sich über die in Abbildung 7.25 dargestellten einfachen Funktionen beschreiben. Diese Funktionen werden im weiteren als Funktionsmodelle der Koeffizienten bezeichnet. Die wesentlich rechenaufwändigeren Berechnungen durch die entsprechenden Regressionsmodelle können hierdurch umgangen werden.

Verknüpft man die über Regression erstellten Modelle der Koeffizienten mit dem Modell der Stufe 1, erhält man das Globalmodell. Allgemein passt das Globalmodell die Speicherkurven nur im Bereich hoher NO_x -Eintrittskonzentrationen (ca. 800-1000ppm) und Temperaturen ($>380^\circ\text{C}$), also bei schnellem und steilem Anstieg der Kurve gut an die Messwerte an. Bei verzögertem und langsamen Anstieg, wie es im optimalen Betriebsbereich der Fall ist, liefert das Modell nicht die korrekten Anstiegszeitpunkte und Steigungen. In einem weiteren Modellansatz der Modellstufe 1 wird die Funktion mit einem Zeitversatz angepasst mit dem Ziel, den zeitabhängigen Anstiegspunkt genauer zu modellieren. Hierzu wird der Zeitvariable eine Modellva-

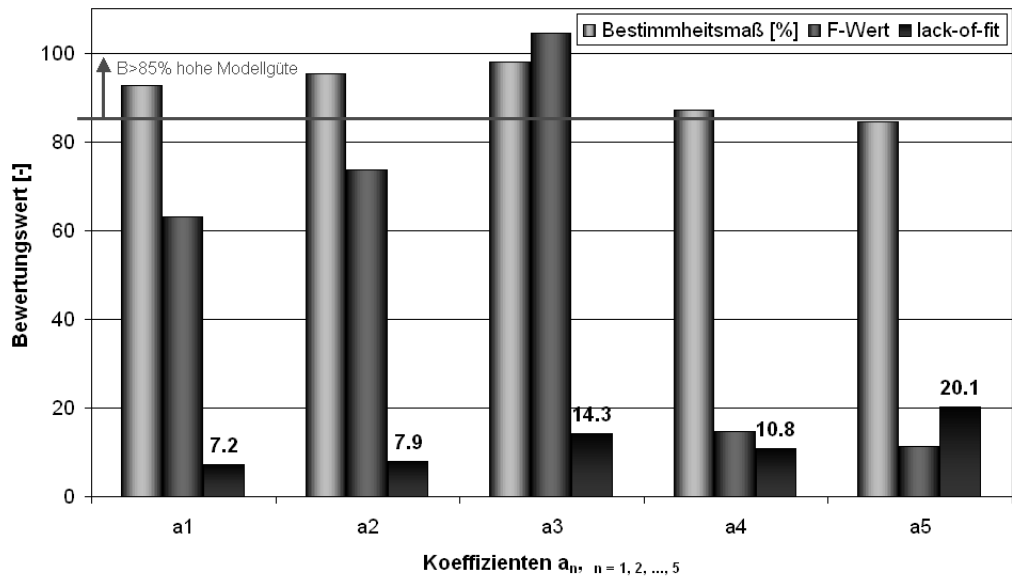
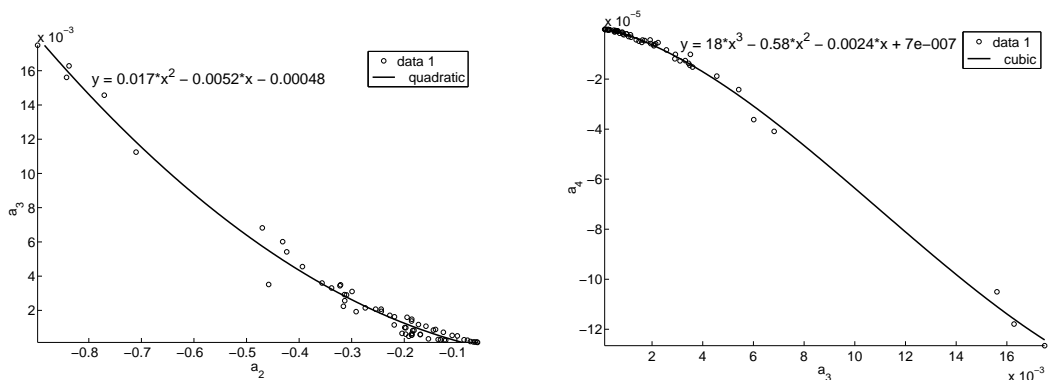


Abbildung 7.24: Bewertung der Regressionsmodelle der Koeffizienten mit den Einflussgrößen NO_x -Konzentration, Temperatur und Raumgeschwindigkeit



(a) Funktioneller Zusammenhang $a_3=f(a_2)$

(b) Funktioneller Zusammenhang $a_4=f(a_3)$

Abbildung 7.25: Funktionsmodelle der Koeffizienten a_3 und a_4

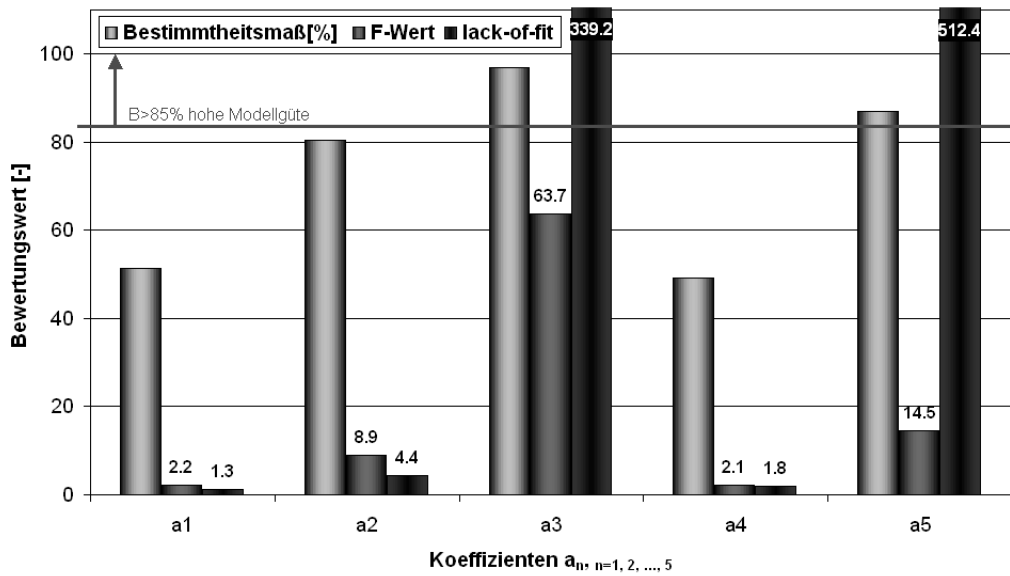


Abbildung 7.26: Bewertungen der Regressionsmodelle der Koeffizienten auf Basis der Modellstufe 1 mit Zeitversatz (Gleichung (7.31))

riable hinzu addiert:

$$c_{NO_x aus}(t) = \frac{a_5}{1 + \exp[a_1 + a_2(t + a_4) + a_3(t + a_4)^2]} \quad (7.31)$$

Ein Polynom zweiten Grades passt sich in diesem Fall besser an die Daten an als im Modellansatz nach Gleichung (7.30) und bietet den Vorteil, keine zusätzliche Variable in die Modellierung mit aufnehmen zu müssen.

In der zweiten Modellstufe werden alle Regressionsmodelle kubisch angepasst. Die Koeffizienten a_3 und a_5 werden zwar über die Regression gut beschrieben, der Test auf Mangel an Anpassung ergibt jedoch, dass die gewählten Modelle die Koeffizienten nicht ausreichend genau darzustellen vermögen. Die über das Bestimmtheitsmaß definierte Modellgüte der Koeffizienten-Modelle a_1 und a_4 sinkt im Vergleich zu den vorherigen Modellansätzen (s. Abbildung 7.26).

7.3.3.2 Modell: NO_x -Massenstrom in Abhängigkeit der gespeicherten NO_x -Masse

Abweichend von den bisherigen Ansätzen in Modellstufe 1 ist im Folgenden der aus NO_x -Konzentration und Abgasmassenstrom berechnete NO_x -Massenstrom Zielgröße

der Modellierung. Trägt man den NO_x -Massenstrom nach NO_x -Speicherkatalysator über die Einspeicherdauer auf, erhält man einen im Vergleich zur Konzentration steileren und streckenweise annähernd linearen Kurvenverlauf. Ersetzt man die Zeitachse durch die eingespeicherte Menge an NO_x im Speicherkatalysator, ermittelt durch Integration des NO_x -Massenstroms nach Gleichung (6.1), nimmt der Grad der Steigung zu. Diese Auswahl der Modellierungsparameter bietet verschiedene Vorteile. Zum einen arbeitet das Modell mit Werten, die unmittelbare Rechengrößen der Motorsteuerung darstellen. Zusätzliche Funktionen in der Steuerung, in Form von Umrechnungen oder Messwerterfassung/-aufbereitung, können somit bei einer späteren fahrzeugnahen Anwendung vermieden werden. Zum anderen kann von einer einfacheren und besseren Modellierung der Zielgröße ausgegangen werden, da die Funktionen der vorangegangenen Modellierungen jeweils die steileren Kurven wesentlich besser abbildeten als die flachen Kurvenverläufe.

In der ersten Modellstufe wird der Verlauf des NO_x -Massenstroms [mg/s] am Katalysatoraustritt in Abhängigkeit der NO_x -Beladung [mg] des Speicherkatalysators durch folgende Funktion beschrieben:

$$\dot{m}_{\text{NO}_x \text{ aus}}(m_{\text{NO}_x \text{ gespeichert}}) = \frac{a_3}{1 + \exp[a_1 + a_2(m_{\text{NO}_x \text{ gespeichert}})]} \quad (7.32)$$

Die Verwendung einer linearen Funktion im Exponenten führt zu guten Modellbewertungen mit kleinen Residuen und geringen Standardabweichungen (Abbildungen 7.27 und 7.28). Die in Abbildung 7.28 dargestellten Beispiele zeigen die gute Anpassung des Modells an die aus den Messwerten berechneten Werte.

Die drei Koeffizienten der Funktion werden in der zweiten Modellstufe durch kubische Modelle dargestellt, die mit einem Bestimmtheitsmaß >80% eine gute Anpassung an die Messwerte erreichen. Der Mangel an Anpassung (lack-of-fit) ist in allen Modellen sehr hoch und als kritisch einzustufen. Ein funktionaler Zusammenhang zwischen den Zielgrößen konnte nicht bestimmt werden, so dass alle Koeffizienten über Regressionsmodelle beschrieben werden müssen.

7.3.4 Ergebnisse der Globalmodelle

Mit den drei in Kapitel 7.3.3 entwickelten Modellen der Modellstufe 1 und den verschiedenen Modellierungsmöglichkeiten der Koeffizienten a_n aus Modellstufe 2 ergeben sich die in Tabelle 7.2 dargestellten Globalmodelle.

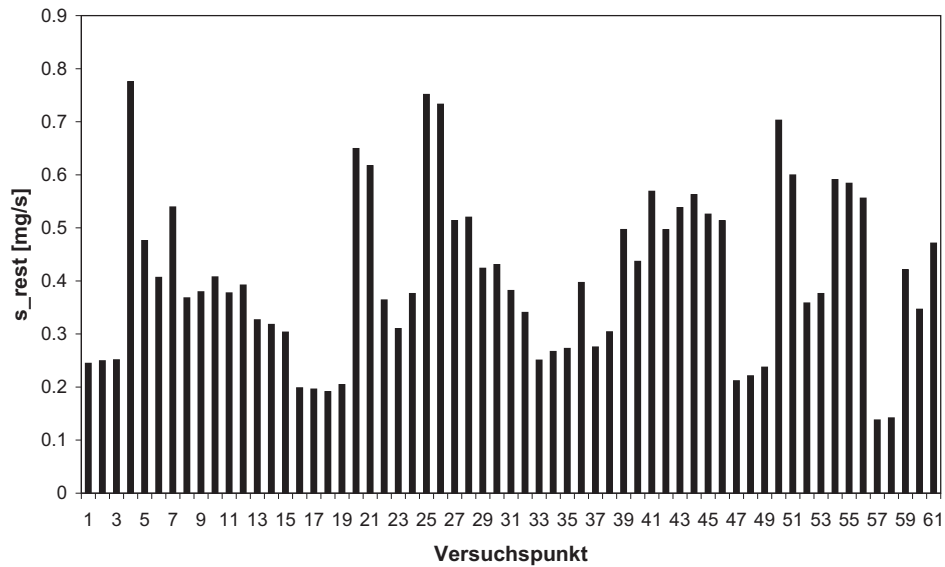


Abbildung 7.27: Standardabweichungen der Residuen in 61 Simulationen von Durchbruchkurven. Modell nach Gleichung (7.32)

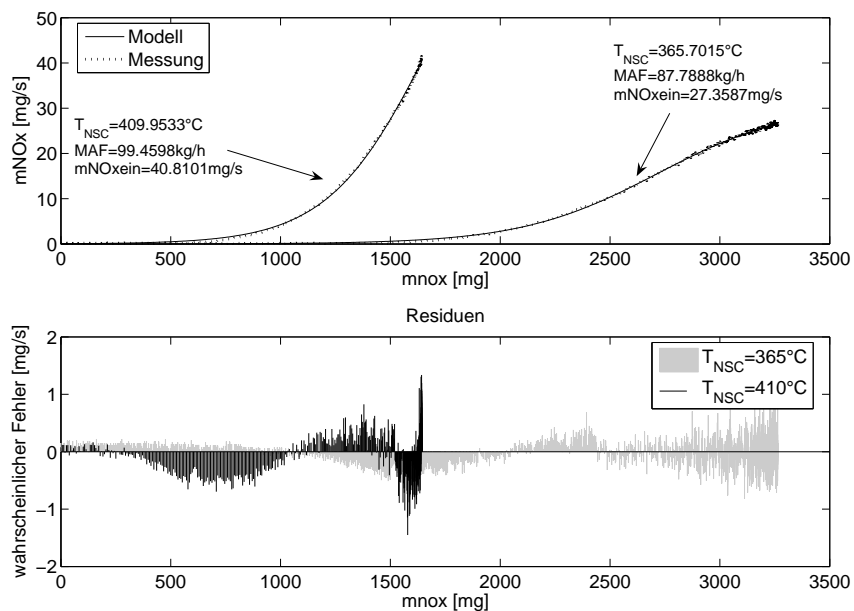


Abbildung 7.28: Berechneter und modellierter NO_x-Massenstrom am Katalysatoraustritt in zwei Versuchspunkten mit zugehörigen Residuen. Modell nach Gleichung (7.32)

Tabelle 7.2: Globalmodelle aus den Kombinationen der Modelle aus den Modellstufen 1 und 2

Modell	a_n aus Regress.modell	a_1, a_2, a_5 aus Regress.modell a_3, a_4 aus Fnkt.modell	a_1, a_2 aus Regress.modell a_3, a_4 aus Fnkt.modell $a_5 = c_{NO_{xein}}$ bzw. \dot{m}_{NO_x}
$c_{NO_xaus}(t) = \frac{a_5}{1+exp(a_1+a_2t+a_3t^2+a_4t^3)}$	Modell A /Variante 1	Modell A /Variante 2	Modell A /Variante 3
$c_{NO_xaus}(t) = \frac{a_5}{1+exp[a_1+a_2(t+a_4)+a_3(t+a_4)^2]}$	Modell B /Variante 1	-	Modell B /Variante 3
$\dot{m}_{NO_xaus}(m_{NO_xgespeichert}) = \frac{a_3}{1+exp[a_1+a_2(m_{NO_xgespeichert})]}$	Modell C /Variante 1	-	Modell C /Variante 3

7.3.4.1 Modell: NO_x -Konzentration in Abhängigkeit der Zeit

Die Analyse der Residuen zeigt, dass die Modelle der ersten Modellstufe durchgängig geringe Standardabweichungen und damit nur geringe Abweichungen von den Messwerten aufweisen. Die Verknüpfung der beiden Modellstufen zu den Globalmodellen ergibt zunächst große Residuen-Standardabweichungen und daraus resultierende schlechte Modellgüten dieser Ansätze. Tendenziell verbessert sich die Modellgüte in allen Modellen mit den Varianten 2 und 3, wobei eine Substitution der Raumgeschwindigkeit durch den Luftmassenstrom als Einflussgröße keinen signifikanten Einfluss aufweist, so dass im weiteren nur noch die Modelle mit Luftmassenstrom als Einflussgröße diskutiert werden.

Der Vergleich der Standardabweichungen der Residuen der Modelle A und B in Abbildung 7.29 zeigt eine deutliche Verbesserung beim Einsatz des Modells mit Zeitfunktion (Modell B). Das Modell führt zwar zunächst zu einer schlechteren Modellgüte der Regressionsmodelle (s. Abbildung 7.26), verbessert jedoch allgemein die Güte des Globalmodells. Modell A weist hohe Standardabweichungen besonders im Bereich optimaler Speichertemperaturen, also beim Vorliegen einer langsam ansteigenden Messkurve mit geringer Steigung auf. Schnelle Anstiege im Bereich hoher Temperaturen ergeben dagegen geringe Abweichungen. Das Ergebnis der Residuenanalyse spiegelt sich in den Simulationen wieder.

In Abbildung 7.30 sind Mess- und Modellwerte der beiden Modelle A und B für drei repräsentative Messpunkte des Versuchsplans dargestellt. Allgemein werden durch die Globalmodelle A und B Kurven mit frühem und steilem Anstieg besser abgebildet als solche mit spätem Anstieg.

7.3.4.2 Modell: NO_x -Massenstrom in Abhängigkeit der gespeicherten NO_x -Masse

Wie schon in den vorangegangenen Modellierungen sind die Residuen und deren Standardabweichungen in der ersten Modellstufe des Modells C (Gleichung 7.32) klein. Das lokale Modell beschreibt die Messwerte also sehr gut. Das Globalmodell weist dagegen in Variante 1 wesentlich höhere Standardabweichungen auf, die jedoch durch den Einsatz der Variante 3 zum Teil erheblich minimiert werden können (Abbildung 7.31).

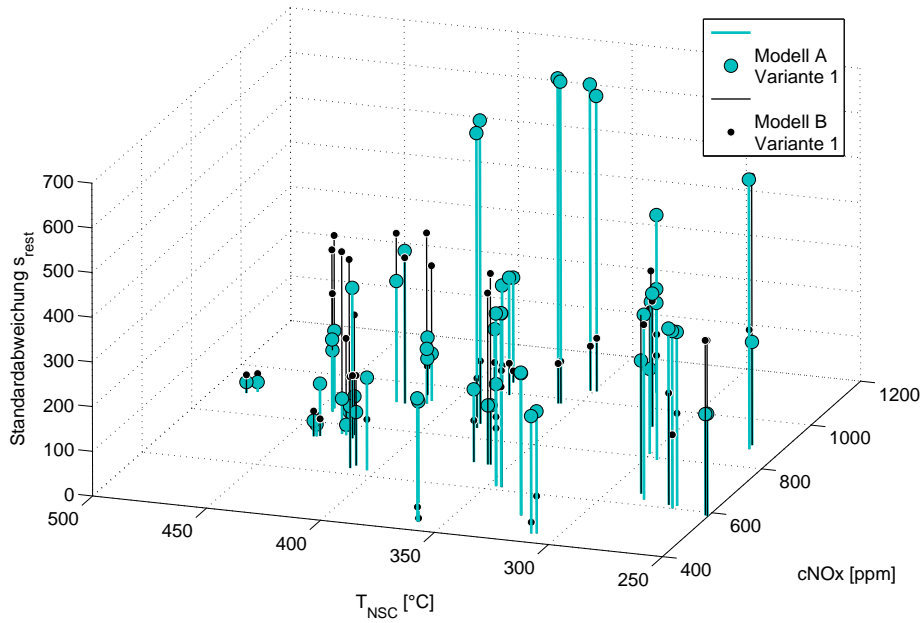


Abbildung 7.29: Standardabweichungen der Residuen in den Simulationen der Modelle A und B aufgetragen über die Einflussgrößen Temperatur und NO_x -Eintrittskonzentration

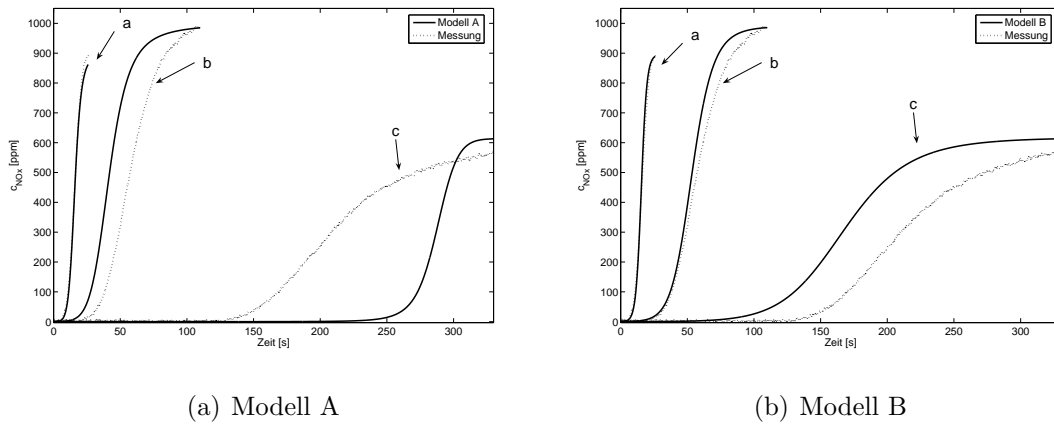


Abbildung 7.30: Vergleich von Modell und Messung in drei Versuchspunkten

Kurve a: $T_{NSC} = 480^\circ\text{C}$, $c_{NOx} = 895\text{ ppm}$, $MAF = 130\text{ kg/h}$

Kurve b: $T_{NSC} = 380^\circ\text{C}$, $c_{NOx} = 990\text{ ppm}$, $MAF = 103\text{ kg/h}$

Kurve c: $T_{NSC} = 345^\circ\text{C}$, $c_{NOx} = 615\text{ ppm}$, $MAF = 50\text{ kg/h}$

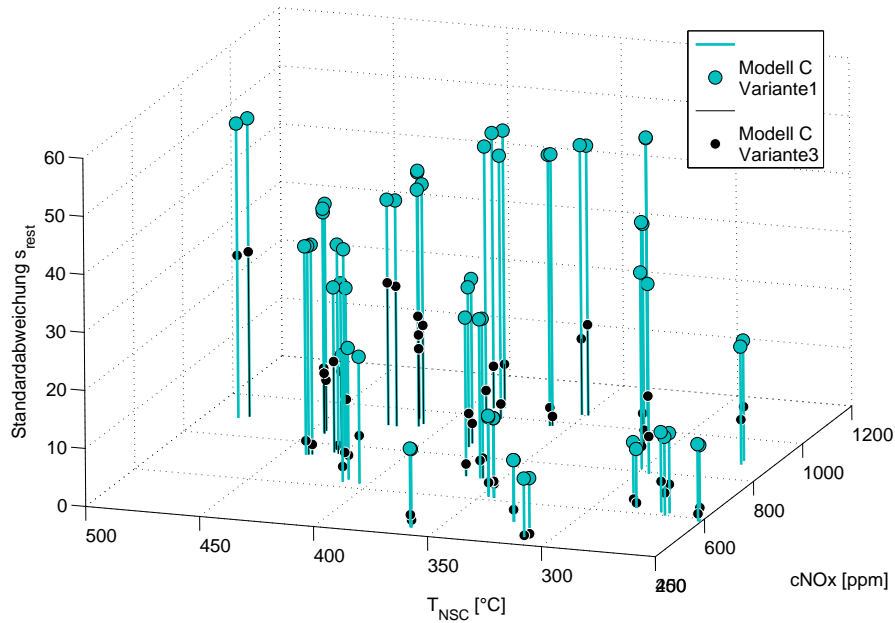
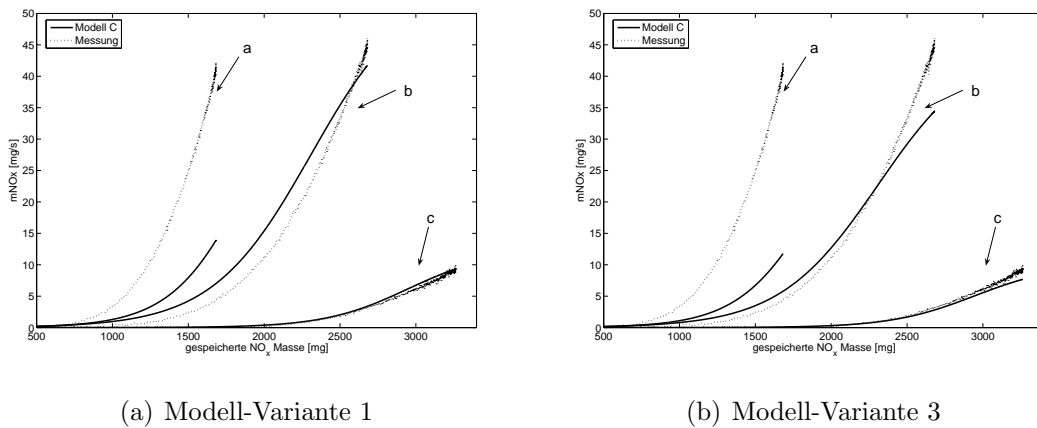


Abbildung 7.31: Standardabweichungen der Residuen in den Simulationen der Modelle C/Var1 und C/Var3 aufgetragen über die Einflussgrößen Temperatur und NO_x -Eintrittskonzentration



(a) Modell-Variante 1

(b) Modell-Variante 3

Abbildung 7.32: Vergleich von Modell C und Messung in drei Versuchspunkten

Kurve a: $T_{\text{NSC}} = 410^{\circ}\text{C}$, $c_{\text{NO}_x} = 935 \text{ ppm}$, $\dot{m}_{\text{NO}_x\text{ein}} = 41 \text{ mg/s}$, $\text{MAF} = 99 \text{ kg/h}$

Kurve b: $T_{\text{NSC}} = 380^{\circ}\text{C}$, $c_{\text{NO}_x} = 990 \text{ ppm}$, $\dot{m}_{\text{NO}_x\text{ein}} = 45 \text{ mg/s}$, $\text{MAF} = 103 \text{ kg/h}$

Kurve c: $T_{\text{NSC}} = 312^{\circ}\text{C}$, $c_{\text{NO}_x} = 440 \text{ ppm}$, $\dot{m}_{\text{NO}_x\text{ein}} = 10 \text{ mg/s}$, $\text{MAF} = 53 \text{ kg/h}$

Im Gegensatz zu den in Abschnitt 7.3.4.1 vorgestellten Modellen sinken in beiden Varianten des Modells C die Standardabweichungen mit abnehmender Temperatur. Die Auswirkung kann in den Simulationen anschaulich beobachtet werden. Abbildung 7.32 zeigt die Ergebnisse der Modellierung dreier Messungen mit zugehörigen Modellrechnungen des Modells C in beiden Varianten. Flache Anstiege werden deutlich besser durch das Modell abgebildet als solche mit steilem Anstieg bei höheren Temperaturen.

7.3.5 Diskussion der Ergebnisse

Keines der erstellten Globalmodelle erfüllt die Anforderung an eine allgemeine und genaue Modellierung der NO_x -Konzentration bzw. des NO_x -Massenstroms am NO_x -Speicherkatalysatoraustritt. Im Allgemeinen versagen die Modelle bei den im Fahrzeugbetrieb überwiegend vorherrschenden Einflussgrößen-Kombinationen. Der Grund hierfür liegt offensichtlich in einer nicht ausreichenden Modellgüte.

Extremfälle am Versuchsplanrand, z.B. schnelle und steile Speicherkurven bei hohen NO_x -Eingangskonzentration und Temperaturen, werden gut durch das Globalmodell der NO_x -Konzentration beschrieben, während Versuchspunkte aus der Mitte des Versuchsraumes schlecht abgebildet werden. Da die Lokalmmodelle durchweg sehr gute Ergebnisse der Modellierung erzielen, muss der Grund in der Entwicklung der Regressionsmodelle in Modellstufe 2 liegen. Die Koeffizienten a_3 und a_4 lassen sich hier nur schwer über die Regression beschreiben und weisen entsprechend schlechte Bewertungen der Gütekriterien auf. Gleichzeitig sind sie hauptsächlich verantwortlich für den Zeitpunkt des Kurvenanstieges und die Höhe der Steigung im Bereich der Wendepunkte. So erzielen bereits geringe Abweichungen dieser Koeffizienten von den in der ersten Modellstufe ermittelten, große Abweichungen in den modellierten Konzentrationsverläufe. Dabei wirkt sich ihr Einfluss auf den Kurvenverlauf mit dem Zunehmen der Zeit t stärker aus, wie das Beispiel der Variation des Koeffizienten a_3 in Abbildung 7.33 zeigt. Späte Anstiege mit flachen Steigungen sind von Abweichungen in den Koeffizienten stärker beeinflusst und werden folglich schlechter abgebildet als frühe Anstiege mit großen Steigungen.

Gleiches gilt für das Globalmodell des NO_x -Massenstroms. Während die lokalen Modelle sehr gute Anpassungen an die Messungen zeigen, beschreibt das Globalmodell die Daten überwiegend schlecht. Die Koeffizienten a_1 und a_2 beeinflussen Anstieg

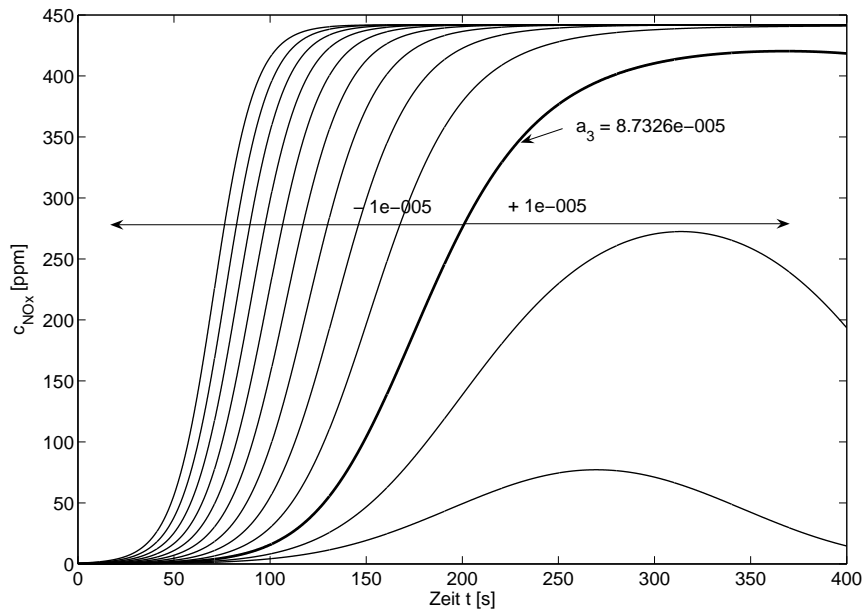


Abbildung 7.33: Einfluss des Koeffizienten a_3 auf den Verlauf der Funktion am Beispiel des Lokalmodells $c_{NO_x aus}(t) = \frac{441.9941}{1 + \exp[21.286 - 0.09204(t + 159.1045) + a_3(t + 159.1045)^2]}$

und Verlauf der Kurve stark, so dass geringe Änderungen der Werte zu großen Abweichungen des Modells führen. Auch hier liegen im Allgemeinen schlechte Bewertungen der Modellgüte vor, so dass sich die schlechte Modellqualität in der unzureichenden Modellierung der Koeffizienten durch die Regression erklärt.

Um mögliche Fehler durch schwankende Werte der Einflussgrößen am Motorprüfstand als Grund der schlechten Modellqualitäten auszuschließen, wurden die Modellentwicklungen anhand von Synthesegasmessungen wiederholt. Eine Verbesserung der Modellqualität konnte jedoch nicht festgestellt werden. Offensichtlich ist der in der vorliegenden Arbeit eingeschlagene Weg der Modellierung der Koeffizienten über Regression nicht zielführend. Die ermittelten Modellgüten reichen für einen Einsatz im Rahmen der modellgesteuerten Regelung eines NO_x -Speicherkatalysators am Fahrzeug nicht aus.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Der NO_x -Speicherkatalysator ist Stand der Technik im Bereich der Abgasnachbehandlung direkteinspritzender Ottomotoren und wird derzeit in allen auf dem Markt befindlichen Fahrzeugen der großen Hersteller eingesetzt. Er dient der Speicherung der Stickoxide (NO_x), die im überstöchiometrischen Betrieb durch den vorgeschalteten Dreiwegekatalysator nicht umgesetzt werden können. Der diskontinuierliche Betrieb des Speicherkatalysators ist gekennzeichnet durch einen periodischen Wechsel der Motorbetriebsarten zwischen Speicher- und Regenerationsphase und bedingt eine aufwendige Steuerungs- und Regelungsstrategie zur Einhaltung der gesetzlichen Abgasgrenzwerte, insbesondere des Grenzwertes für Stickoxide. Die steigende NO_x -Emission am Speicherkatalysatoraustritt darf mit zunehmender Sättigung des Speichers einen zuvor definierten Wert pro Speicherzyklus nicht überschreiten. Dieser muss entweder über einen Sensor gemessen oder über ein Modell beschrieben werden.

In der vorliegenden Arbeit werden unterschiedliche Modellansätze zur Steuerung der Einleitung einer Regenerationsphase diskutiert. Auf Basis der Ansätze werden zwei Modelle der NO_x -Einspeicherung zur Modellierung der NO_x -Konzentration am Katalysatoraustritt entwickelt und verifiziert. Dabei steht die praxisnahe Entwicklung eines in heutige Motorsteuerungen implementierbaren Modells im Vordergrund. Dies beinhaltet in erster Linie die Forderung nach einer schlanken Modellstruktur, die eine echtzeitnahe Berechnung erlaubt.

Im Vorfeld der Modellentwicklung werden NO_x -Eintrittskonzentration, Temperatur und Raumgeschwindigkeit als die Haupteinflussparameter auf die Einspeicherung

von NO_x im Speicherkatalysator diskutiert und ihr Einfluss anhand von Synthesegasmessungen dargelegt. Grundsätzlich führen Temperaturen außerhalb des optimalen Speichertemperaturfensters, hohe NO_x -Eintrittskonzentrationen und Raumgeschwindigkeiten zu schnellen NO_x -Durchbrüchen und entsprechend kürzeren Magerbetriebsphasen.

Ausgehend von den im Rahmen der Steuerungs- und Regelungsstrategien vorgestellten Möglichkeiten der Steuerung des Wechsels zwischen Speicher- und Regenerationsphase werden zwei Modellansätze aufgegriffen und weiterentwickelt:

- Phänomenologisches Modell
Vorteil: hohe Allgemeingültigkeit, Nachteil: rechenintensiv
- Statistisches Modell („Black-Box“-Modell)
Vorteil: rechenextensiv, Nachteil: keine Allgemeingültigkeit, hoher Bedienungsaufwand

Das **phänomenologische Modell** basiert auf der eindimensionalen Bilanzierung von Gas- und Feststoffphase mit Hilfe eines Dispersionsmodellansatzes im Einzelkanal und wird anhand von Messungen frischer und gealterter NO_x -Speicherkatalysatoren im seriennahen Abgassystem am Motorprüfstand parametrisiert. Das Modell bildet die Durchbruchkurven der NO_x -Konzentration während der Speicherphasen im optimalen Temperaturbereich sowohl im frischen wie auch im gealterten Zustand sehr gut ab. Nicht ausreichend ist jedoch die Qualität der Simulation bei niedrigen Katalysatortemperaturen aufgrund der fehlenden Berücksichtigung der N_2O -Bildungsreaktion. Hier kommt es beim Vergleich von Messung und Modell zu Abweichungen der berechneten NO_x -Konzentration.

Das Modell auf MATLAB-Basis berechnet die Simulation auf einem PC in einem Zehntel der Echtzeit, so dass von einer ähnlich hohen Rechengeschwindigkeit des Modells in einem C-Code der Motorsteuerung ausgegangen wird.

Nach erfolgter Modellverifikation wird eine Möglichkeit der Adaption des Modells hinsichtlich der Katalysatoralterung untersucht. Die Zeitspanne der Sprungantwort zweier binärer Lambdasonde vor und hinter dem Katalysator beim Wechsel zwischen den Betriebsarten Mager und Fett korreliert mit den Speicher- und Leerungsvorgängen von NO_x - und O_2 -Speicher. Die Auswertung der Messungen am Motorprüfstand ergibt deutliche Unterschiede in der Zeitdauer zwischen erster und zweiter Sonde bei frischem und gealtertem NO_x -Speicherkatalysator. Erwartungsgemäß

sinkt diese mit zunehmender Alterung des Speichers. Anhand der unterschiedlichen zeitlichen Sprungantworten erscheint eine Adaption des Modells auf den aktuellen Alterungszustand des Katalysators durch den Einsatz einer zusätzlichen binären Lambdasonde zielführend.

Der Einsatz eines **statistischen Modells** erlaubt im Allgemeinen schnelle Rechengeschwindigkeiten, ohne die inneren Zusammenhänge des zu beschreibenden Systems kennen zu müssen („Black Box“). Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Modell beschreibt den mathematischen Zusammenhang zwischen der NO_x -Austrittskonzentration und den Einflussgrößen NO_x -Eintrittskonzentration, Temperatur und Raumgeschwindigkeit. Die Alterung bleibt unberücksichtigt. Das Modell basiert auf einem zweistufigem Modellansatz, wobei die Versuchsplanung, Modellentwicklung und -bewertung auf den Methoden der statistischen Versuchsplanung (DoE) beruht.

Das anhand von Messungen am Motorprüfstand entwickelte Modell weist eine geringe Güte auf, d.h. die berechneten Konzentrationen weichen mitunter stark von den Messwerten ab. Auch nach zusätzlichen Modellentwicklungen auf Basis störgrößenarmer Synthesegasdaten kann kein statistisches Modell entwickelt werden, welches die NO_x -Konzentration am Katalysatoraustritt in allen im realen Fahrbetrieb auftretenden Einflussgrößenkombinationen ausreichend genau zu beschreiben vermag.

Die Entwicklung eines statistischen Modells über den hier vorgeschlagenen Weg der zweistufigen Modellierung ist in der vorliegenden Form nicht zielführend. Als Grund der schlechten Modellqualitäten muss die Modellierung über Regression in der zweiten Modellstufe angesehen werden, durch die wichtige Größen nur unzureichend abzubilden sind.

Im Zuge der Entwicklung neuer Motorsteuerungssysteme mit immer schnelleren Prozessoren und größeren Speicherkapazitäten ist das Implementieren auch komplizierter phänomenologischer Modelle bereits in naher Zukunft denkbar, so dass ein Verzicht auf ungenauere Modellierung über einfache Black-Box-Modelle möglich wäre. Das in der vorliegenden Arbeit entwickelte phänomenologische Modell bietet hierfür eine geeignete Basis. Eine ausschließliche Steuerung des NO_x -Speicherkatalysators über entsprechende Modelle ist jedoch nicht zu realisieren, da die vom Gesetzgeber geforderte Überwachung der abgasrelevanten Fahrzeugkomponenten (On Board Diagnose) letztlich nur über Messungen geeigneter Sensoren (z.B. Lambdasonde) durchzuführen ist.

Literaturverzeichnis

- [1] GRUDEN, D.: *Traffic and Environment*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2003
- [2] BOZELIE, P. ; BAUMGARTEN, H. ; WEINOWSKI, R.: Fahrzeuguntersuchungen an einem 1,8l Ottomotor mit Direkteinspritzung. In: *Direkteinspritzung im Ottomotor, Band 3*. Renningen : expert-Verlag, 2001, S. 375–395
- [3] KÖNIGSTEIN, A. ; GREBE, U.D. ; SCHAFFNER, P.: Kraftstoffverbrauchspotential und Schadstoffemissionen im Fahrbetrieb. In: *Direkteinspritzung im Ottomotor, Band 2*. Renningen : expert-Verlag, 2000, S. 363–387
- [4] WURMS, R. ; GRIGO, M. ; BÖHME, J. ; ERDMANN, H.D. ; GESSLER, J. ; GÖSCHEL, J. ; HATZ, W.: Die neue FSI Technologie von Audi und ihre Anwendung im neuen Audi 2,0l-4V FSI Motor. In: *23. Internationales Wiener Motorensymposium*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 25.-26.04. 2002. – Fortschrittberichte Reihe 12, Nr. 490, Band 1
- [5] PRITZE, S. ; KAUER, R. ; OSWALD, H. ; ROTHENBERGER, P. ; WIEDENHÖFT, D.: Benzin-Direkteinspritzung mit stöchiometrischer Verbrennung am 2,2l Ecotec Aluminium-Motor für den Opel Signum. In: *Direkteinspritzung im Ottomotor, Band 4*. Renningen : expert Verlag, 2003, S. 175–198
- [6] HOHENBERG, G. ; HASENCLEVER, H.C.: Der Zielkonflikt zwischen sauberem Abgas und minimalem Verbrauch beim DI-Ottomotor. In: *4. Symposium Entwicklungstendenzen bei Ottomotoren*, TA Esslingen, 03.-04.03. 1998
- [7] SCHÄFER, R.: *Schadstoffreduzierung und Kraftstoffverbrauch von PKW-Verbrennungsmotoren*. Wien : Springer-Verlag, 1993
- [8] ROBERT BOSCH GMBH: *Ottomotor-Management: Systeme und Komponenten*. 2. Auflage. Braunschweig : Vieweg Verlag, 2003

- [9] DER BUNDESMINISTER FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (HRSG.). *Auswirkungen von Luftverunreinigungen auf die menschliche Gesundheit*. Informationsschrift. 1987
- [10] HERTZBERG, A.: *Betriebsstrategien für einen Ottomotor mit Direkteinspritzung und NO_x-Speicher-Katalysator*, TH Karlsruhe, Diss., 2001
- [11] PISCHINGER, S.: *Verbrennungsmotoren*. Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen, RWTH Aachen. 2004. – Vorlesungsumdruck
- [12] ZELDOVICH, J.: The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions. In: *Acta Physiocochemica U.R.S.S* 11 (1946), Nr. 4, S. 577–628
- [13] MERKER, G.P.: *Technische Verbrennung: Motorische Verbrennung*. Stuttgart, Leipzig : B.G. Teubner, 1999
- [14] GARDINER, W.C.: *Gas-Phase Combustion Chemistry*. New York : Springer-Verlag, 2000
- [15] VOIGTLÄNDER, D.: *Untersuchungen zur Stickoxidminderung an mager betriebenen Ottomotoren mit NO_x-Speicher-Katalysatoren*, TU Dresden, Diss., 1998
- [16] N.N.: Stickoxide Reduzieren: NO_x-Speicherkatalysatoren. In: *Zeitschriftenaufsatz: Auto & Technik* 2 (2003), Nr. 1-2/03, S. 30–33
- [17] HASENCLEVER, H.C.: *Optimierung des Regenerationsvorganges bei NO_x-Speicherkatalysatoren*. Düsseldorf : VDI Verlag, 1999 (Fortschr.-Ber.. VDI Reihe 12, Nr. 397)
- [18] VDI: *Handbuch zur Reinhaltung der Luft*. Bd. 1. Köln, Berlin : Beuth Verlag, 1986. – Richtlinie VDI 2310
- [19] EUROPÄISCHE UNION. *ECE-R 83, Regelung Nr. 83*. 1983
- [20] *Abgas-Emissionen PKW und leichte Nutzfahrzeuge*. DaimlerChrysler AG. 2003. – Interne Brochüre, Nr. 22
- [21] EUROPÄISCHE UNION. *70/220/EWG (77/102, 78/665, 83/351, 88/76, 88/436, 89/491, 91/441, 93/59, 94/12, 96/44, 96/69, 98/77, 98/69, 1999/102, 2001/1, 2001/100, 2002/80, 2003/76)*. 1970

- [22] BERG, W.: Abgasgesetzgebung für PKW in den USA, in Europa und in Asien. In: *17. Int. Wiener Motorensymposium*. Düsseldorf : VDI Verlag, 1996 (Fortschr.-Ber.. VDI Reihe 12)
- [23] EUROPÄISCHE UNION. *Richtlinie 2003/17/EG*. 2003
- [24] KRÄMER, M. ; MALY, R.R. ; WILLAND, J. ; PISCHINGER, S. ; KRUTZSCH, B. ; GRUDEN, I. ; VOIGTLÄNDER, D.: Emissionsreduzierung beim mager betriebenen Ottomotor. In: *16. Wiener Motorensymposium*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1995
- [25] IGUCHI, S. ; KIHARA, T. ; HARADA, J. ; TANAKA, T. ; KATOH, K.: NO_x Storage Reduction 3-Way Catalyst for Lean Burn System. In: *16. Wiener Motorensymposium*. Düsseldorf : VDI Verlag, 1995 (Fortschr.-Ber.. VDI Reihe 12 Nr. 239)
- [26] MIYOSHI, N. ; MATSUMOTO, S. ; KATOH, K. ; TANAKA, T. ; HARADA, J. ; TAKAHASHI, N. ; YOKOTA, K. ; SUGIURA, M. ; KASAHARA, K.: Development of New Concept Three-Way Catalyst for Automotive Lean Burn Engines / SAE. 1995 (950809). – Forschungsbericht
- [27] KATOH, K. ; KIHARA, T. ; ASANUMA, T. ; GOTOH, M. ; SHIBAGAKI, N.: Development of NO_x-Storage Reduction 3-Way Catalyst for Lean-Burn Engines. In: *Toyota Technical Review* 44 (1995), March, Nr. 2
- [28] HEPBURN, J.S. ; THANASIU, E. ; DOBSON, D.A. ; WATKINS, W.L.: Experimental and Modeling Investigations of NO_x Trap Performance / SAE. 1996 (962051). – Forschungsbericht
- [29] ROBERT BOSCH GMBH: *Gasoline-Engine Management: Basics and Components*. Stuttgart : Robert Bosch GmbH, Automotive Aftermarket Business Sector, Department AA/PDI2, Product-Marketing, software products, technical publications , 2001
- [30] PFALZGRAF, B. ; ODENDALL, B. ; EHLERS, G. ; RIEGER, M. ; WURMS, R.: Das Emissionskonzept der neuen Audi FSI-Motoren – Herausforderung und Chancen. In: *Direkteinspritzung im Ottomotor, Band 4*. Renningen : expert Verlag, 2003, S. 330–365

- [31] LÖRCH, H.: *Katalysierte NO_x-Entfernung aus Abgasen von Diesel- und Otto-DI-Motoren mittels HC-SCR- und NO_x-Speicher-Reduktion-Katalysatoren*, TH Karlsruhe, Diss., 1998
- [32] KOBAYASHI, T.; YAMADA, K.: Study of NO_x Trap Reaction by Thermodynamic Calculation / SAE. 1997 (970745). – Forschungsbericht
- [33] FEKETE, N. ; KEMMLER, R. ; VOIGTLÄNDER, D. ; KRUTZSCH, B. ; ZIMMER, E. ; WENNINGER, G. ; STREHLAU, W. ; TILLAART, J.A.A. ; LEYRER, J. ; LOX, E. ; MÜLLER, W.: Evaluation of NO_x Storage Catalysts for Lean Burn Gasoline Fueled Passenger Cars / SAE. 1997 (970746). – Forschungsbericht
- [34] FRIDELL, E. ; PERSSON, H. ; WESTERBERG, B. ; OLSSON, L. ; SKOGLUNDH, M.: The Mechanism for NO_x Storage. In: *Catalysis Letters* 66 (2000), S. 71–74
- [35] FRIDELL, E. ; PERSSON, H. ; OLSSON, L. ; WESTERBERG, B. ; AMBERNTSSON, A. ; SKOGLUNDH, M.: The Mechanism for NO_x Storage and Sulphur Deactivation of NO_x Storage Catalysts. In: *Topics in Catalysis* 16/17 (2001), S. 133–137
- [36] SCHMITZ, R.J.: NO and NO₂ Adsorption on Barium Oxide: Model Study of the Trapping Stage of NO_x Conversion Via Lean NO_x Traps. In: *J. Phys. Chem.* 106 (2002), S. 4172–4180
- [37] SCHNEIDER, M.: *Katalysierte Schadstoffminderung in Abgasen moderner Verbrennungsmotoren mittels NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysatoren*, TH Karlsruhe, Diss., 1999
- [38] GÖBEL, U. ; KÖGLE, M. ; THEIS, J. ; RICHTER, J.-M. ; KREUZER, T. ; LOX, E.: The Development of a High Temperature Stable NO_x Storage Catalyst with Optimized Activity Profile. In: *Direkteinspritzung im Ottomotor, Band 4*. Renningen : expert Verlag, 2003, S. 294–307
- [39] CUIF, J.-P. ; DEUTSCH, S. ; MARCZI, M. ; JEN, H.W.: High Temperature Stability of Ceria-Zirconia Supported Pd Model Catalysts / SAE. 1998 (980668). – Forschungsbericht
- [40] HAGELÜKEN, C.: *Autoabgaskatalysatoren*. Renningen : expert Verlag, 2001
- [41] TROVARELLI, A.: *Catalysis by Ceria and Related Materials*. London : Imperial College Press, 2002 (Catalytic Science Series - Vol. 2)

- [42] HINZE, S.: *Wechselwirkungen zwischen NO_x-Speicherkatalysator und Abgassensor während der Regeneration*. Aachen : Shaker Verlag, 2004 (Berichte aus der Fahrzeugtechnik)
- [43] HAHN, H.: *Optimierung des Regenerationsvorganges bei NO_x-Speicherkatalysatoren*. Aachen : Shaker Verlag, 2000 (Berichte aus der Fahrzeugtechnik)
- [44] THEIS, J.I. ; GOEBEL, U. ; KOEGEL, M. ; KREUZER, T.P. ; LINDNER, D. ; LOX, E. ; RUWISCH, L.: Phenomenological Studies on the Storage and Regeneration Process of NO_x Storage Catalysts for Gasoline Lean Burn Applications / SAE. 2002 (2002-01-0057). – Forschungsbericht
- [45] FRAIDL, G.K. ; PIOCK, W.F. ; HOLY, G. ; UNGER, E.M. ; WIRTH, M.: Otto-Direkteinspritzung – Das Verbrauchskonzept für Euro 4. In: *20. Internationales Wiener Motorensymposium*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1999 (Fortschr.-Ber.. VDI Reihe 12 Nr. 376)
- [46] BROGAN, M.S. ; BRISLEY, R.J. ; MOORE, J.S. ; CLARK, A.D.: Evaluation of NO_x Adsorber Systems to Reduce Emissions of Lean Running Gasoline Engines / SAE. 1996 (962045). – Forschungsbericht
- [47] FRIDELL, E. ; SKOGLUNDH, M. ; WESTERBERG, B. ; JOHANSSON, S. ; SMEDLER, G.: NO_x Storage in Barium-Containing Catalysts. In: *Journal of Catalysis* 183 (1999), S. 196–209
- [48] GOTTSCHLING, M.: *Desaktivierung und Regeneration von NO_x-Speicherkatalysatoren am Benzinmotor mit Direkteinspritzung*. Aachen : Shaker Verlag, 2003 (Berichte aus der Fahrzeugtechnik)
- [49] PUNKE, A. ; HOCHMUTH, J. ; BURK, P. ; STEINBOCK, N. ; DAHLE, U.: Katalysatortechnologien für mager betriebene Ottomotoren. In: *3. Symposium Entwicklungstendenzen bei Ottomotoren*, TA Esslingen, 1996
- [50] KERSKES, H.: *NO_x-Speicher-Katalysatoren und ihr Einsatz in Dieselfahrzeugen*. Düsseldorf : VDI Verlag, 2001 (Fortschr.-Ber.. VDI Reihe 12, Nr. 479)
- [51] QUISSEK, F. ; KÖNIG, A. ; ABTHOFF, J. ; DORSCH, H. ; KRÖMER, G. ; SEBESSE, W. ; STANSKI, U.: Einfluß des Schwefelgehalts im Kraftstoff auf das

- Abgasemissionsverhalten von PKW. In: *19. Internationales Wiener Motoren-symposium*, 1998, S. 225–246
- [52] DEARTH, M. ; HEPBURN, J.S. ; THANASIU, E. ; MCKENZIE, J. ; HORNE, G.S.: Sulfur Interaction with Lean NO_x Traps: Laboratory and Engin Dynamometer Studies / SAE. Warrendale, USA, 1998 (982595). – Forschungsbericht
- [53] HASENCLEVER, H.C. ; SCHNEIDER, M.: DeNO_x am Otto-DI-Motor, Vorhaben Nr. 664 / Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. Frankfurt, 1999. – Forschungsbericht
- [54] GUYON, M. ; BLEJEAN, F. ; BERT, C. ; LE FAOU, P.: Impact of Sulfur on NO_x Trap Catalyst Activity - Study of the Regeneration Conditions / SAE. 1998 (982607). – Forschungsbericht
- [55] GÜNTHER, J. ; KEMMLER, R. ; KRUTZSCH, B. ; SCHÖN, C.: Einfluß von Kraftstoffschwefel auf zukünftige Fahrzeugabgasreinigungssysteme für magerbetriebene Ottomotoren. In: *2nd International Colloquium Fuels*. TA Esslingen, 1999
- [56] DOU, D. ; BAILEY, O.H.: Investigation of NO_x Adsorber Catalyst Deactivation / SAE. 1998 (982594). – Forschungsbericht
- [57] GOEBEL, J. ; LOX, E.S. ; MUELLER, W. ; OKUMURA, A. ; STREHLAU, W.: Durability Aspects of NO_x Storage Catalysts for Direct Injection Vehicles / SAE. 1999 (1999-01-1285). – Forschungsbericht
- [58] HARDENBERG, K.: *Speicher-Reduktions-Katalysatoren zur NO_x-Entfernung aus Abgasen mager betriebener Motoren: Deaktivierung durch Schwefeloxide und Untersuchungen zur Regeneration*, TH Karlsruhe, Diss., 2002
- [59] KREBS, R. ; POTT, E. ; STIEBELS, B.: Das Emissionskonzept des Volkswagen Lupo FSI. In: *9. Aachener Kolloquium Fahrzeug und Motorentechnik*, 2000
- [60] HECK, R.J.: *Catalytic Air Pollution Control*. Van Nostrand Reinhold, 1995
- [61] THEIS, J.R. ; URA, J.A. ; GRAHAM, G.W. ; JEN, H.W. ; LI, J.J. ; WATKIN, W.L. ; GORALSKI, C.T.: The Effect of Aging Temperature and Air-Fuel Ratio on the NO_x Storage Capacity of a Lean NO_x Trap / SAE. 2004 (2004-01-1493). – Forschungsbericht

- [62] CHURCH, N.W.: *Stabilisation of Aluminas by Rare Earth and Alkaline Earth Ions*. Applied Catalysis A. 1993. – General, 101
- [63] BRANDT, S. ; DAHLE, U. ; DEEBA, M. ; HOCHMUTH, J.: Entwicklungsschritte bei NO_x-Adsorberkatalysatoren für DI-Ottomotoren. In: *MTZ* 63 (2002), Nr. 2, S. 114–119
- [64] ENDERLE, C. ; HEIL, B. ; RIED, T. ; SCHÖN, C.: Das Abgassystem des neuen Mercedes-Benz CLK 200 CGI mit mechanisch aufgeladenem Motor M271 mit Benzindirekteinspritzung. In: *11. Aachener Kolloquium Fahrzeug und Motorentchnik*, 2002
- [65] BROGAN, M.S. ; BRISLEY, R.J. ; WALKER, A.P. ; WEBSTER, D.E. ; BOEGNER, W. ; FEKETE, N.P. ; KRÄMER, M. ; KRUTZSCH, B. ; VOIGTLÄNDER, D.: Evaluation of NO_x Storage Catalysts as an Effective System for NO_x Removal from the Exhaust Gas of Leanburn Gasoline Engines / SAE. 1995 (952490). – Forschungsbericht
- [66] PAPAJEWSKI, J.: *Nacheinspritzung zur Abgasnachbehandlung bei Ottomotoren mit Direkteinspritzung*. Düsseldorf : VDI Verlag, 2004 (Fortschrittberichte, Reihe 12, Nr. 562)
- [67] FRIEDRICH, I. ; PUCHER, H. ; OFFER, T.: Verknüpfung von physikalischen Modellen mit DoE-Modellen zur echtzeitfähigen Motorprozess-Simulation. In: *Design of Experiments (DoE) in der Motorenentwicklung*. Renningen : expert Verlag, 2003
- [68] LARSSON, M. ; ANDERSSON, A. ; FAST, O. ; LITORELL, M. ; MAKUIE, R.: NO_x Trap Control by Physically Based Model / SAE. 1999 (1999-01-3503). – Forschungsbericht
- [69] KOLTSAKIS, A.M.: Storage of Chemical Species in Emission Control Systems: Role of Mathematical Modeling. In: *Proceedings of the Global Powertrain Congress, Advanced Propulsion & Emission*, 2001, S. 114–126
- [70] KIM, Y.W. ; SUN, J. ; KOLMANOVSKY, I. ; KONCSOL, J.: A Phenomenological Control Oriented Lean NO_x Trap Model / SAE. 2003 (2003-01-1164). – Forschungsbericht

- [71] WANG, S.: Dynamic Modeling of a Lean NO_x Trap for Lean Burn Engine Control. In: *Proceedings of the 1999 American Control Conference*. San Diego, 1999
- [72] EISER, A. ; HEIDUK, T. ; FITZEN, M. ; GESSLER, J. ; HATZ, W.: Der neue V6-FSI-Motor von Audi. In: *25. Internationales Wiener Motorensymposium*, VDI-Verlag. – Fortschrittberichte VDI Reihe 12, Nr. 566
- [73] SPICHER, U. (Hrsg.): *Direkteinspritzung im Ottomotor: Forschungsergebnisse und aktueller Entwicklungsstand bei der Benzin-Direkteinspritzung*. Bd. 3. Renningen : expert-Verlag, 2001
- [74] SPICHER, U. (Hrsg.): *Direkteinspritzung im Ottomotor: Forschungsergebnisse und aktueller Entwicklungsstand bei der Benzin-Direkteinspritzung*. Bd. 4. Renningen : expert-Verlag, 2003
- [75] FRAIDL, G.K. ; PIOCK, W.F. ; WIRTH, M. ; SCHÖGGL, P.: Otto-Direkteinspritzung - Gemischbildung und Brennverfahren. In: *3.Symposium Entwicklungstendenzen Ottomotoren*, TA Esslingen, 1996
- [76] *Römpp Online Lexikon*. Stuttgart : Thieme, 2004. – Stand 2004
- [77] VDI (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas*. 9. Auflage. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2002
- [78] CROCOLL, M.: *Modellierung und Simulation der Pt-Katalysierten NO-Oxidation in Sauerstoffreichen Abgasen*, Universität Karlsruhe, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, Diss., 2003
- [79] REID, R.C. ; PRAUSNITZ, J.M. ; POLING, B.E.: *The Properties of Gases & Liquids*. 4th Edition. Singapore : McGraw-Hill Book Co., 1988
- [80] KLEPPMANN, W.: *Taschenbuch Versuchsplanung*. 3. Ausgabe. München, Wien : Carl Hanser Verlag, 2003
- [81] SPENHOFF, E.: *Prozessicherheit - Durch statistische Versuchsplanung in Forschung, Entwicklung und Produktion*. München, Wien : gfmt-Gesellschaft für Management und Technologie - Verlags KG, 1991
- [82] SCHEFFLER, E.: *Statistische Versuchsplanung und -auswertung*. Stuttgart : Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1997

- [83] CHATTERJEE, S. ; PRICE, B.: *Praxis der Regressionsanalyse*. München, Wien : R. Oldenbourg Verlag, 1995
- [84] PETERSEN, H.: *Grundlagen der Statistik und der statistischen Versuchsplanung*. Bd. 1. Landsberg/Lech : ecomed Verlagsgesellschaft mbH, 1991
- [85] MCCULLAGH, P. ; NELDER, J.A.: *Generalized Linear Models*. New York : Chapman and Hall, 1983
- [86] SCHEIKL, J. *DaimlerChrysler Toolbox zur computerunterstützten Motoroptimierung*. DaimlerChrysler AG. Juni 2003
- [87] MORTON, T. ; CONNORS, R. ; MALONEY, P. ; SAMPSON, D.: Model-Based Optimal Calibration of a Dual Independent Variable Valve-Timing Engine. In: *Design of Experiments (DoE) in der Motorenentwicklung*. Renningen : expert Verlag, 2003